UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
MARRAKECH





DEPARTEMENT DE BIOLOGIE

MODULE DE BIOCHIMIE STRUCTURALE

Tronc commun BCG /S4

GLUCIDES-LIPIDES
ACIDES NUCLEIQUES

COURS de Mme H.AMRAOUI

LES GLUCIDES

LES GLUCIDES

I- INTRODUCTION, CLASSIFICATION, DEFINITION

1- Introduction, Définition
2- Classification
2.1. oses
2.2. osides
2.2.1. Holosides
2.2.1.1. Oligosaccharides
2.2.1.2. Poly saccharides
2.2.2. Hétérosides

II- OSES

1. Structure, Stéréo-isomérie
1.1. Nomenclature des oses
1.1.1. Structure linéaire du glucose et du fructose
1.1.2. Représentation simplifiée des oses
1. 2. Notion du pouvoir rotatoire
1.3. Rappel de la notion de carbone asymétrique. Définition des séries D et L
1.4. Activité optique et appartenance à la série D ou L
1.5. Ascension dans la série des oses par la synthèse de Fischer-Kiliani.
1.6. Dégradation de wolf-zemplen et Dégradation de Ruff.
1.7. Epimerisation des oses
1.8. Inter-conversion des oses
2. Formes cycliques des oses
2.1. Cyclisation des oses.
2.1.1. Cyclisation des aldohéxoses.
2.1.2. Cyclisation des cetohéxoses.
2.2. Conformation
3. Propriétés chimiques des oses
3.1. Propriétés chimiques liées aux groupements réducteurs carbonyles
3.1.1. Oxydation
3.1.2. Réduction
3.1.3. Formation de la liaison osidique
3.2. Propriétés chimiques liées aux groupements alcooliques
3.2.1. Méthylation
3.2.2. Formation d’esters
3.3. Propriétés chimiques liées aux groupements carbonyle et alcool adjacents
3.3.1. Isomérisation alcaline (Epimerisation de Lobry de Bruyn-van Eckenstein)
3.3.2. Réaction avec les hydrazines (Formation des osazones)
3.3.3. Oxydation par l’acide périodique (Malaprade –Fleury)
4. Propriétés physiques
5. Oses d’intérêt biologique et leurs dérivés

III-LES OSIDES

1. Les Holosides
1. 1. Oligosides :
1. 1.1.Diholosides
1.1.2.Tri holoside
1.1.3. Détermination de la structure d'un oligoside
1.2. Les poly holosides
1.2.1. Détermination du poids moléculaire et de la structure d'un polyoside linéaire
1.2.2. Polyosides homogènes branchés
1.3. Etude descriptive de quelques polyosides
1.3.1. Polyosides homogènes
1.3.2. Polyosides hétérogènes
2. Hétérosides

LES GLUCIDES

I- DEFINITION, CLASSIFICATION

1- Définitions:

*****Ce sont des molécules organiques typiquement ternaires (C,H,O) dont les carbones sont porteurs:
- de fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire),
- d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonylique),
- parfois d'une fonction acide ou aminée.

* Il s'agit d'aldéhyde ou de cétone polyhydroxylées car un carbone est porteur soit d'un aldéhyde soit d'une cétone, tous les autres étant porteurs de fonctions alcools.

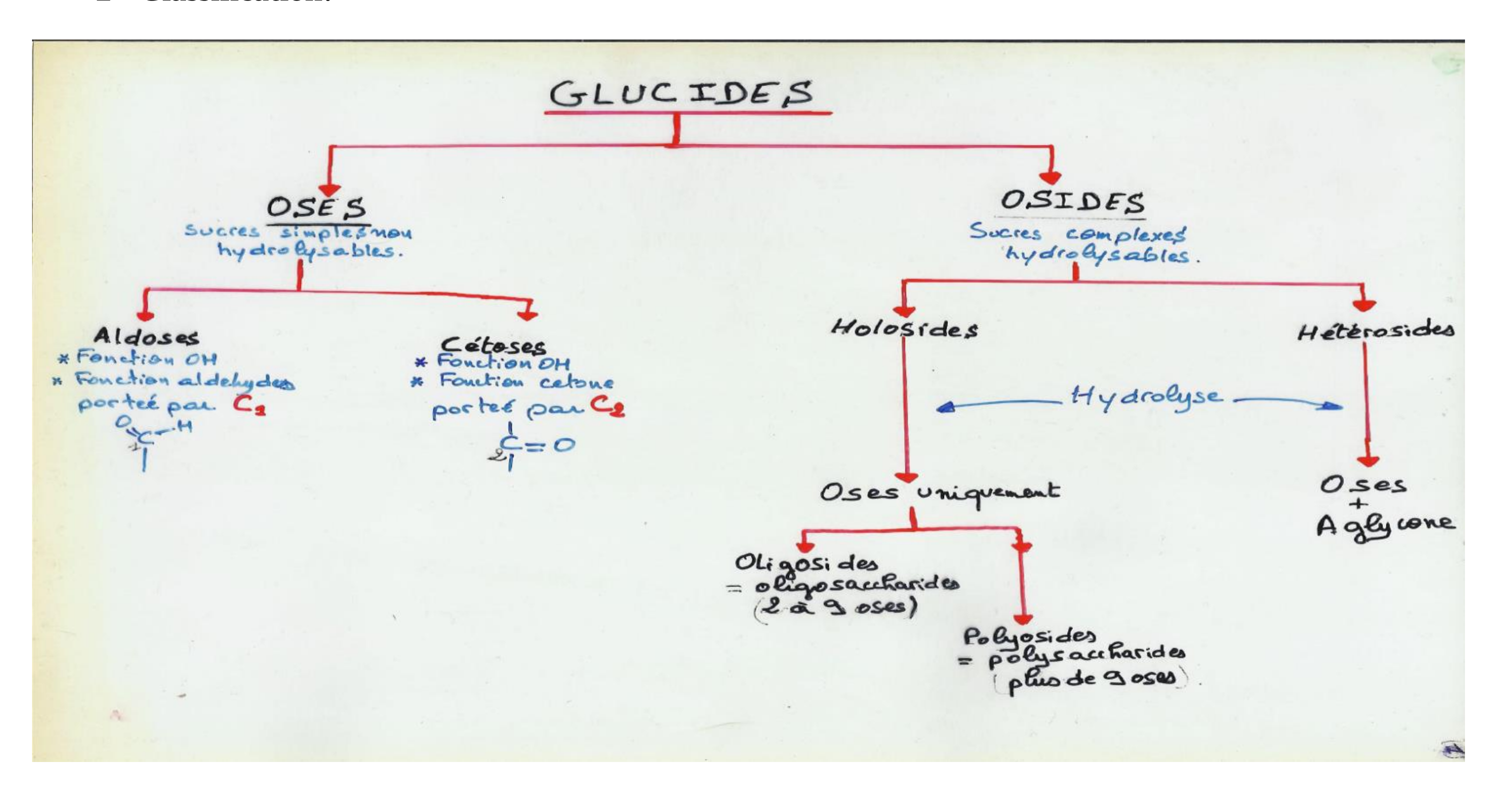
* Du point de vue chimique, on définit les glucides de la façon suivante : Ce sont des dérivés aldéhydiques ou cétoniques des alcools supérieurs poly hydroxylés ou encore toute substance qui par hydrolyse donne ces dérivés

* Ils sont très largement répondus dans les tissus des animaux et des végétaux comme :
- Eléments de soutien (cellulose), de protection et de reconnaissance dans la cellule.
- Eléments de réserve des végétaux et animaux (glycogène, amidon).
- Constituants de molécules fondamentales : acides nucléiques, coenzymes, vitamines, …
- Eléments de reconnaissance ; polyosides des groupes sanguins…

* Ils représentent un fort pourcentage de la biomasse car la plus grande partie de la matière organique sur la Terre est glucidique.

* On définit les glyco-conjugués ; comme des associations par liaison covalente de glucides avec :- soit des protéines → glycoprotéines- soit des lipides → glycolipides.

2- Classification:



2.1. Les oses :

Les oses ou monosaccharides ou sucres simples sont des substances de formule générale**: $C_mH_{2m}O_n$ (n=m ou n=m-1)** qui possèdent **(n-1) fonctions alcooliques** et **une fonction carbonylique** (aldéhyde ou cétone).

On les classe selon le nombre d'atomes de carbone et selon la nature de la fonction carbonylique :

***Classification des oses selon le nombre d'atomes de carbone et selon la nature de la fonction carbonylique:**

Oses	Formule brute	Aldose	Cétose
Triose	$C_3H_6O_3$	Glycéraldéhyde	Dihydroxy acétone
Tétrose	$C_4H_8O_4$	Erythrose	Erythrulose
Pentose	$C_5H_{10}O_5$	Ribose	Ribulose
Hexose	$C_6H_{12}O_6$	Glucose	Fructose

***Les oses possèdent de nombreux dérivés : acides aldoniques, osamines…**

2.2. Les osides:

- Ce sont des molécules dont l'hydrolyse fournit 2 ou plusieurs molécules d'oses. Ces oses sont identiques ou différents.
- On en distingue 2 grands groupes : Holosides et Hétérosides.

2.2.1. Holosides

- Liaison de n molécules d'oses par des liaisons glycosidiques.
- Selon le nombre d'oses constitutifs : Di-, Tri, Tétra … holosides.
- Oligosides : jusqu'à quelques dizaines d'oses.
- Polyosides : quelques centaines d'oses (cellulose, amidon).

2.2.2. Hétérosides

- Ils donnent par hydrolyse : oses + aglycone (partie non sucrée).
- Liaison à des Protéines (glycoprotéines), à des Lipides (glycolipides), à des bases.

II/ LES OSES :

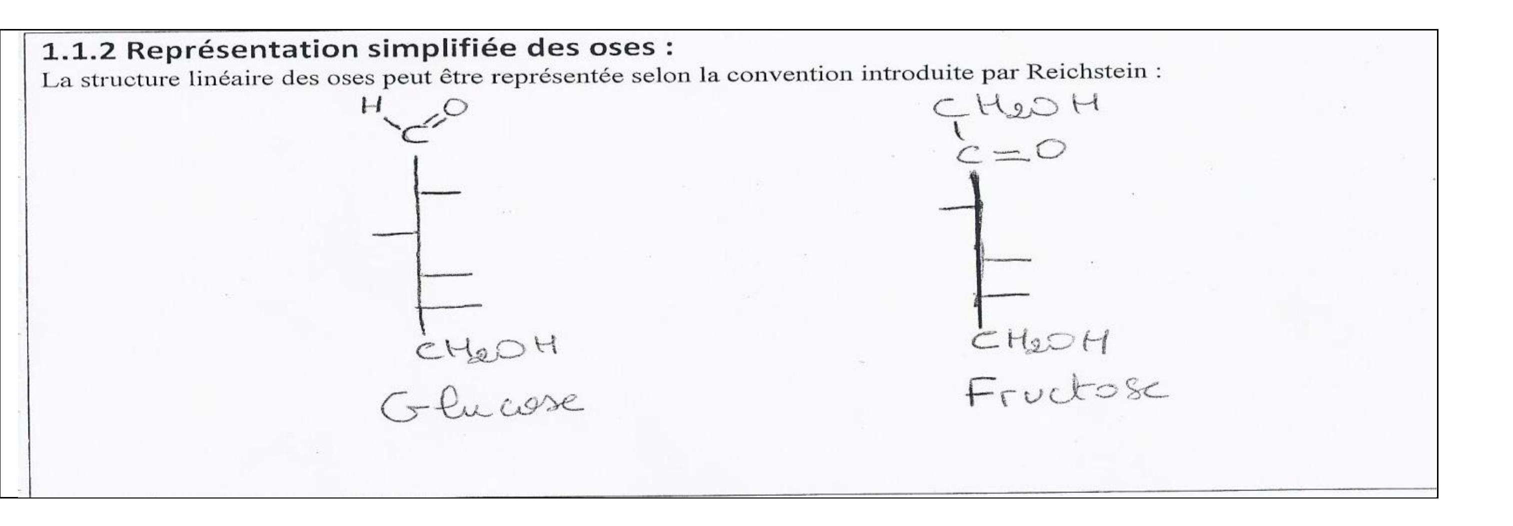
1. Structure, Stéréo isomérie :

1.1 Nomenclature des oses :

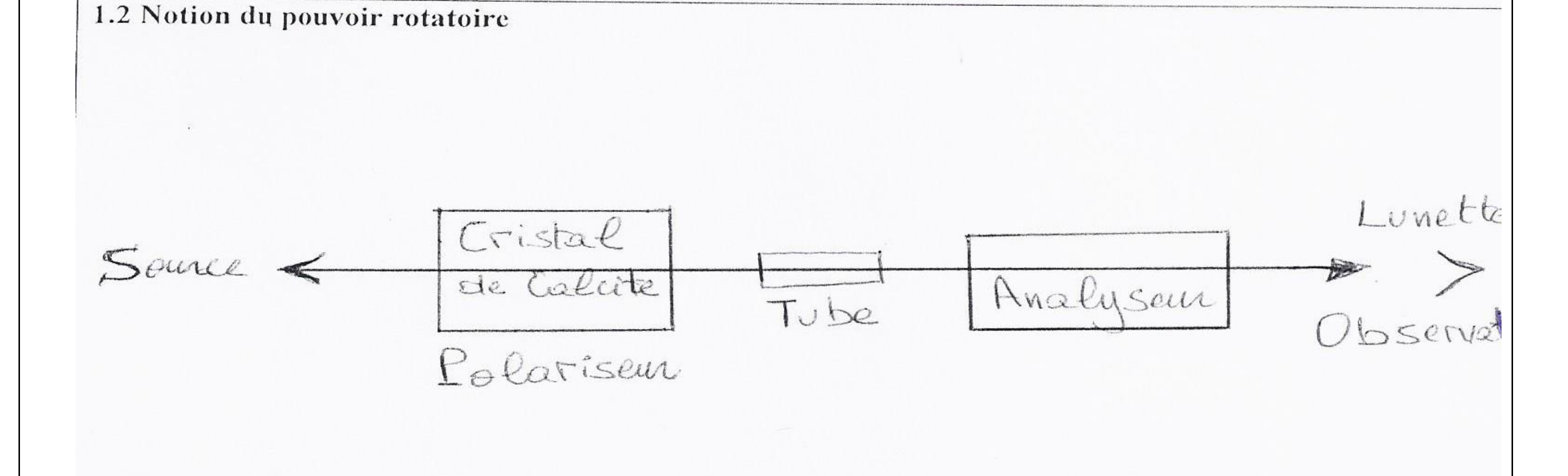
1.1.1 Structure linéaire du glucose et du fructose :

D Aldohexose		D Cétohexose
H – C = O	1	CH_2OH
H – C – OH	2	C = O
HO – C – H	3	HO – C – H
H – C – OH	4	H – C – OH
H – C – OH	5	H – C – OH
CH_2OH	6	CH_2OH

Glucose: Aldo hexose / Le carbone le plus oxydé porte l'indice le plus faible.
Fructose: Céto hexose / Le carbone terminal le plus proche du carbone le plus oxydé porte l'indice le plus faible.


1.1.2 Représentation simplifiée des oses :

La structure linéaire des oses peut être représentée selon la convention introduite par Reichstein :


1.2 Notion du pouvoir rotatoire

Si un faisceau de lumière monochromatique traverse un cristal convenablement orienté, il sort deux rayons; la lumière de l'un des rayons vibre dans un plan qui est perpendiculaire au plan de vibration de la lumière de l'autre rayon ; on dit que chaque rayon est polarisé dans un plan.

Si un faisceau de lumière polarisée dans un plan traverse une solution de certaines substances, le plan de polarisation est dévié selon un angle qui est fonction :

- de la longueur d'onde de la lumière utilisée,
- de la température,
- de la nature de la nature de la solution,
- de la nature de la solution,

Une telle substance est dite douée **d'activité optique**. L'angle de déviation est mesuré à l'aide d'un polarimètre.La lumière monochromatique utilisée est le plus souvent la raie D de sodium (à 20°C) .

Cette substance est caractérisée par son pouvoir rotatoire spécifique :

$$[\alpha]^{T}_{D} = R / CxL$$

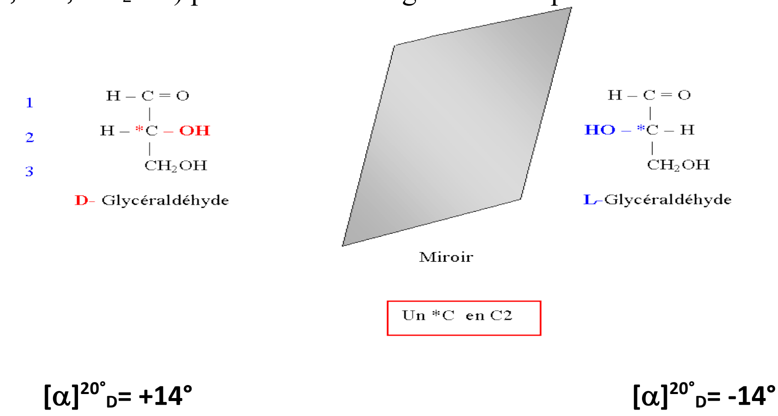
R : Angle de déviation du plan de polarisation mesurée en degrés au polarimètre à la température T(20°C)
C: Concentration de la substance en gramme / ml de solution.
L: Longueur du tube contenant la solution exprimée en dm.

Le plan de la lumière polarisée peut être dévié à droite , la solution est dite **dextrogyre** et le pouvoir rotatoire spécifique(**prs)** est affecté du signe **(+)**. Le plan de la lumière polarisée peut être dévié à gauche, la solution est dite **lévogyre** et le pouvoir rotatoire spécifique (prs) est affecté du signe **(-)**.

1.3. Rappel de la notion de carbone asymétrique. Définition des séries D et L.

Si quatre groupes différents sont attachés aux quatre valence d'un carbone tétraédriques, ce carbone est dit asymétrique (C'est un carbone hybridé sp^3).
Toutes les molécules d'oses comprennent au moins un carbone asymétrique (C*/ 4substituants différents).

Exemple: Le **Glycéraldéhyde**
Les quatre groupes (-CHO, H, OH, CH_2OH) peuvent être arrangés dans l'espace de deux manières:



$[\alpha]^{20°}_D = +14°$ $[\alpha]^{20°}_D = -14°$

Ces composés sont l'image l'un de l'autre par rapport à un miroir et sont dits: **Enantiomères** ou **diastéreo isomères**. Ils ont des propriétés physiques et chimiques identiques (point de fusion, point d'ébullition, solubilité), à l'exception de leur action sur la lumière polarisée: ils dévient la lumière polarisée dans 2 sens opposés mais d'un même angle.

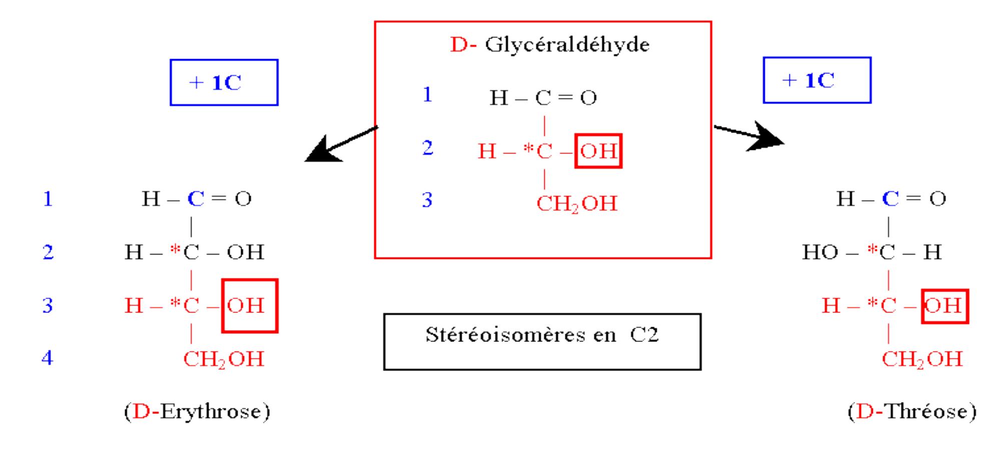
1.4 Activité optique et appartenance à la série D ou L

L'appartenance à la série **D** ou **L** est déterminée par la configuration du **carbone (n-1).** L'activité optique est due à la somme des effets des divers carbones asymétriques. L'appartenance à une série n'implique donc pas le sens de déviation de la lumière polarisée (sauf pour le glycéraldéhyde). Le sens est indiqué par les signes (+) ou (-). Ex : D (+) Glucose, D(-) Glucose.

1.5. Ascension dans la série des oses par la synthèse de Fischer- Kiliani

C'est le passage d'un ose à n atomes de carbones à son homologue supérieur à (n+1) atomes de Carbones et ceci par une série de réactions successives:
Formation à partir du D-Glycéraldéhyde (par addition de C successifs)

a) Cas des Aldoses:



Ainsi :

TABLEAU I : FILIATION DES ALDOSES DE LA SERIE D

CHO
OH
CH2OH
D-glycéraldéhyde

CHO
OH
OH
CH2OH
D-érythrose

CHO
OH
OH
CH2OH
D-thréose

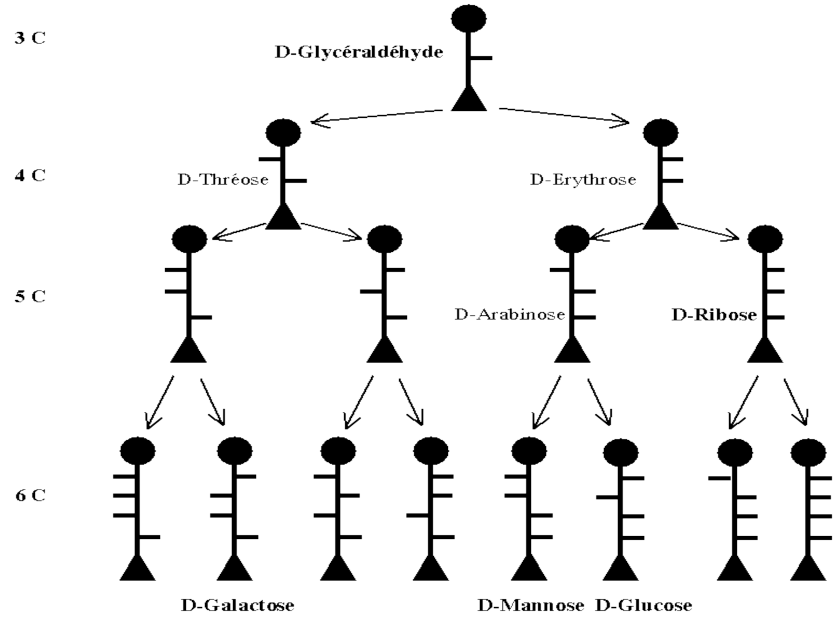
CHO
OH
OH
OH
CH2OH
D-ribose

CHO
OH
OH
OH
CH2OH
D-arabinose

CHO
OH
OH
OH
CH2OH
D-xylose

CHO
OH
OH
OH
CH2OH
D-lyxose

CH2OH D-allose
CH2OH D-altrose
CH2OH D-glucose
CH2OH D-mannose
CH2OH D-gulose
CH2OH D-idose
CH2OH D-galactose
CH2OH D-talose



Par addition successive d'un carbone, on obtient à chaque étape la formation de 2 isomères:
(1 triose → 2 tétroses → 4 pentoses → 8 hexoses)

D. erythrose (1) | M | L erythrose (2) | D. thréose (3) | M | L. thréose (4)

1et 2 , 3 et 4: images l'un de l'autre par rapport à un miroir: **Ce sont des énantiomères.**
1 et 3, 1 et 4, 2 et 3, 2et 4: différent par la configuration d'un C*; **Ce sont des diastérioisoméres ou épiméres** (propriétés chimiques différentes).

Le nombre de stéréo-isomères possibles est fonction du nombre de C* de l'ose par la relation:

$\mathbf{a = 2^{b}}$ **a** : nombre de stéréo-isomères , **b** : nombre de C*

b=2 → a = 4

b=3 → a = 8

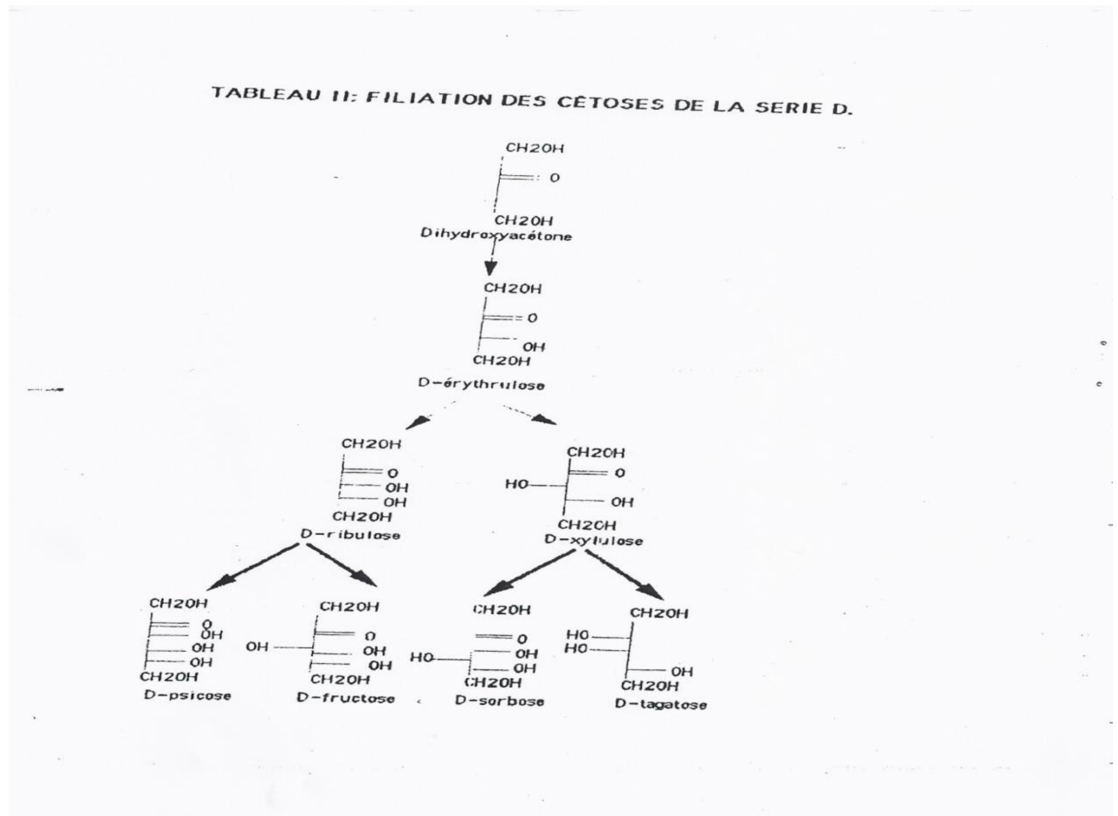
b=4 → a = 16

Conclusion:

- Dglyceraldehyde → 2 tétroses → 4pentoses → 8 hexoses
- Lglyceraldehyde → 2 tétroses → 4 pentoses → 8 hexoses

↔ 16 hexoses

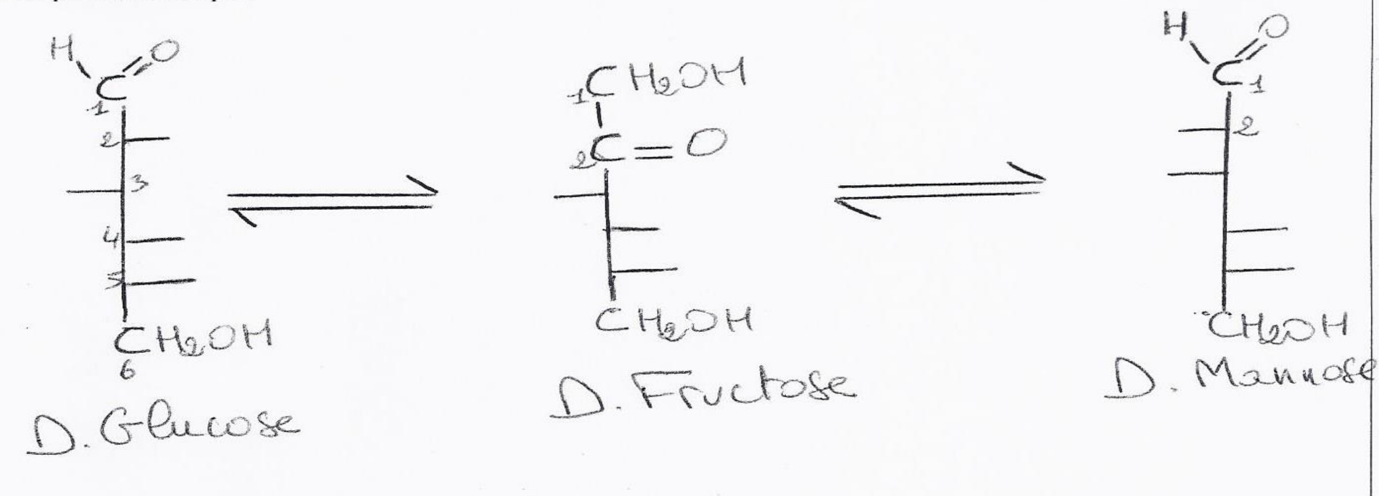
b) Cas des Cetoses:



1.6 Dégradation de Wolf- Zemplen et Dégradation de Ruff:
Ce sont des réactions chimiques qui permettent de passer d'un ose à n atomes de carbones à son homologue inférieur à (n-1) atomes de carbones.

1.7. Epimerisation des oses :
Deux oses sont dits épimeres quand ils ne différent que par la configuration d'un seul carbone (configuration spatiale d'un C*).
Ex : D érythrose et D thréose / D glucose et D galactose.
Le passage de l'une des formes à l'autre s'appelle epimèrisation. Elle se fait par voie enzymatique ou chimique (en milieu alcalin)
Si absence chez le nourrisson de ces enzymes : galactosémie congénitale.

1.8. Inter conversion des oses :
C'est la transformation partielle d'un aldose à une cétose selon une réaction équilibrée. Elle se fait soit par voie enzymatique ou chimique.



Le glucose et le mannose sont dits épimeres en C_2.

2. <u>Formes cycliques des oses :</u>
Certaines propriétés des oses s'accordent avec l'existence d'une forme linéaires par contre d'autres résultats s'opposent à une telle structure ;
C'est pour cela que Tollens a proposé une structure ou le C_1 de l'ose devient asymétrique après la formation d'un cycle entre la fonction CHO et une fonction alcool portée par C_5 ou C_4; Ce qui entraîne la formation d'un pont osidique.
2.1. Cyclisation des oses:
2.1.1. Cyclisation des aldohéxoses
2.1.1.1. Cycle pyranne: Ex: Glucose
a/ Selon Tollens

forme aldéhyde libre — hydrate d'aldéhyde — forme glucopyranose
forme linéaire

b/ Selon Haworth

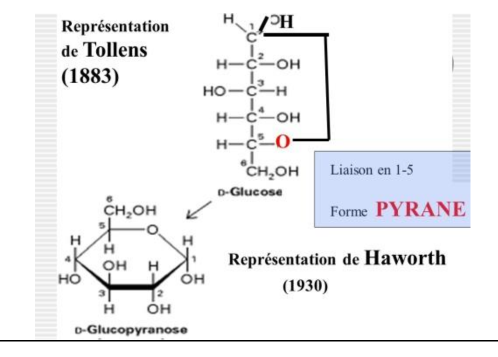
A la cyclisation de Tollens, on a préféré celle de Haworth qui est une représentation en perspective de la forme cyclique:

Rotation sur les carbones 4 et 5

(+H2O) (−H2O)

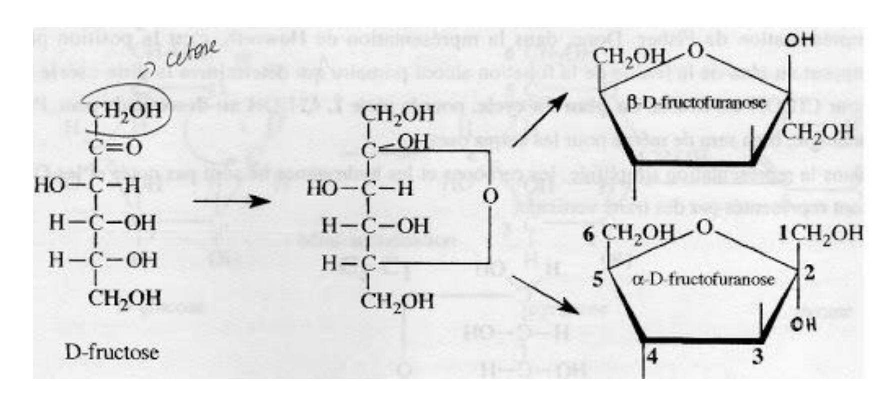
α, D glucopyranose.

β, D glucopyranose.



R/Q : - Le noyau de la molécule est perpendiculaire.
Les liaisons ___ sont derrière le plan.
Les liaisons **___** sont avant le plan.
Les OH à droite dans la forme linéaire deviennent au dessous du plan.
Les OH à gauche dans la forme linéaire deviennent au dessus du plan.

2.1.2. Cyclisation d'un cétohexose:
2.1.2.1. Noyau pyranne / Ex: Fructose



C/C:
Dans le noyau pyranne, le cycle se fait entre le C1 et le C5 pour les aldoses et entre le C2 et le C6 pour les Cétoses.

2.1.1. Cycle Furane
Dans le noyau Furane , le cycle se fait entre le C1 et le C4 pour les aldoses et entre le C2 et le C5 pour les Cétoses

2.1.2. Cyclisation d'un aldohexose:
- Hydroxyle en C4 à droite:

Formules en projection — Formules en perspective

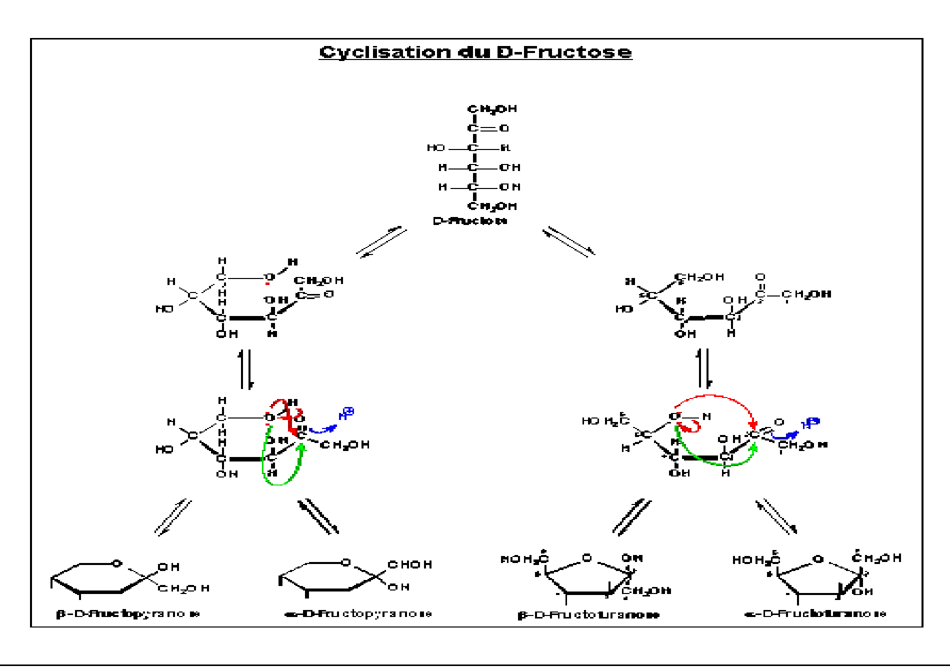
D glucose aldéhydique

- Hydroxyle en C4 à gauche:

α-D-Galactopyranose β-D-Galactopyranose

α-D-Galactofuranose β-D-Galactofuranose

2.1.2. Cyclisation d'un cétohexose:



2.2 Conformation :

En réalité, le cycle pyranne n'est pas plan, il peut adopter plusieurs conformations dont les deux principales sont: la forme chaise et la forme bateau:

βD glucopyranose /C1 bateau / 1C

La conformation C1 est la plus stable, car tous les substituant encombrants (hydroxyle et fonction alcool primaire) sont en position équatoriale, donc exercent entre elles de plus faibles interactions.

C/C :

Dans la nature, la forme linéaire des oses n'est pas stable. Les oses sont donc sous forme cyclique. Si pour les formes furaniques l'hétérocycle est plan, celui des formes pyranniques ne l'est pas. Celles-ci prennent la conformation "chaise " ou "bateau" ; la première est plus stable que l'autre donc elle prédomine dans la nature. Ceci est confirmé par les déterminations physiques. De plus l'anomére β l'emporte sur l'anomére αcar il est plus stable puisque les substituant sont équatoriaux.

3. Propriétés chimiques des oses :

3.1. Propriétés liées aux groupements réducteurs carbonyles:

3.1.1. Oxydation:

***Action de l'iode ou du brome et de l'acide nitrique :**

Les aldoses sont oxydés par le Br_2, l'I_2 ou HNO_3 en donnant les acides aldoniques correspondants (CHO s'oxyde en COOH).

R/Q :

Les cétoses ne sont pas oxydés par I_2et Br_2.

L'oxydation par l'acide nitrique est une oxydation énergétique. HNO3 oxyde simultanément la fonction aldéhydique et la fonction OH primaire.

***Oxydation par des cations métalliques :** Réaction à la liqueur de Fehling :

En milieu alcalin, les oses réducteurs s'oxydent avec réduction des ions cuivriques en ions cuivreux.

Sucre réducteur + 2 Cu^{2+}(bleu) → Sucre oxydé + $2Cu^{+}$

En milieu basique : $2Cu^{+} + OH^{-} \rightarrow Cu_2O + H_2O$.

Cu2O : insoluble donc va précipiter ► précipité rouge brique.

C'est une réaction positive pour tous les aldoses, cétoses qui ont un groupement aldéhydique (ou pseudo aldéhydiques) ou cétoniques (ou pseudo cétoniques) libres.

***Oxydation par l'acide périodique:**

HIO4 : c'est un oxydant qui intervient en coupant la liaison C-C à condition que les 2 C portent des OH libres (Voir Paragraphe 3.3.3).

3.1.2. Réduction :

Il y a ouverture du cycle et réduction (fixation de H2) de la fonction carbonyle ► **molécule poly alcool linéaire.**

Aldoses :

CHO → CH2OH

- chimique (irreversible) { NaBH4 ou LiBH4

ou

- enzymatique (reversible) Réductase

D. Glucose → D. Glucitol ou D. Sorbitol

*Cétoses :

D. Mannitol ⇌ (NaBH4) D. Fructose ⇌ (NaBH4) D. Sorbitol

C/C :

La réduction d'un aldose donne 1 composé.

La réduction d'un cétose donne 2 composés.

3.1.3. Formation de la liaison osidique :

* Action du méthanol

CH_2OH (H,OH) Glucose — en milieu chlorhydrique anhydre / CH_3OH → CH_2OH (H,OCH₃) α ou β méthyl glucoside

La nouvelle liaison formée est appelée liaison osidique ou glucosidique.
Les produits obtenus sont appelés Osides ou Glycosides ou Héterosides.
La formation de la liaison osidique entraine la disparition du pouvoir réducteur.

3.2. Propriétés liées aux groupements alcooliques :

3.2.1. Méthylation :

Soit sous la forme cyclique ou sous la forme linéaire. Cela dépend des conditions opératoires:

CH_2OH (H,OH) D. Glucose — $SO_4(CH_3)_2$ / NaOH → CH_2OCH_3 OCH_3 (H,OCH_3) H_3CO OCH_3

2,3,4,6 tétra O méthyl 1. méthyl glucopyranoside

— HCl dilué →

CH_2OCH_3 OCH_3 (H,OH) CH_3O OCH_3

2,3,4,6 tétra O- méthyl D glucose

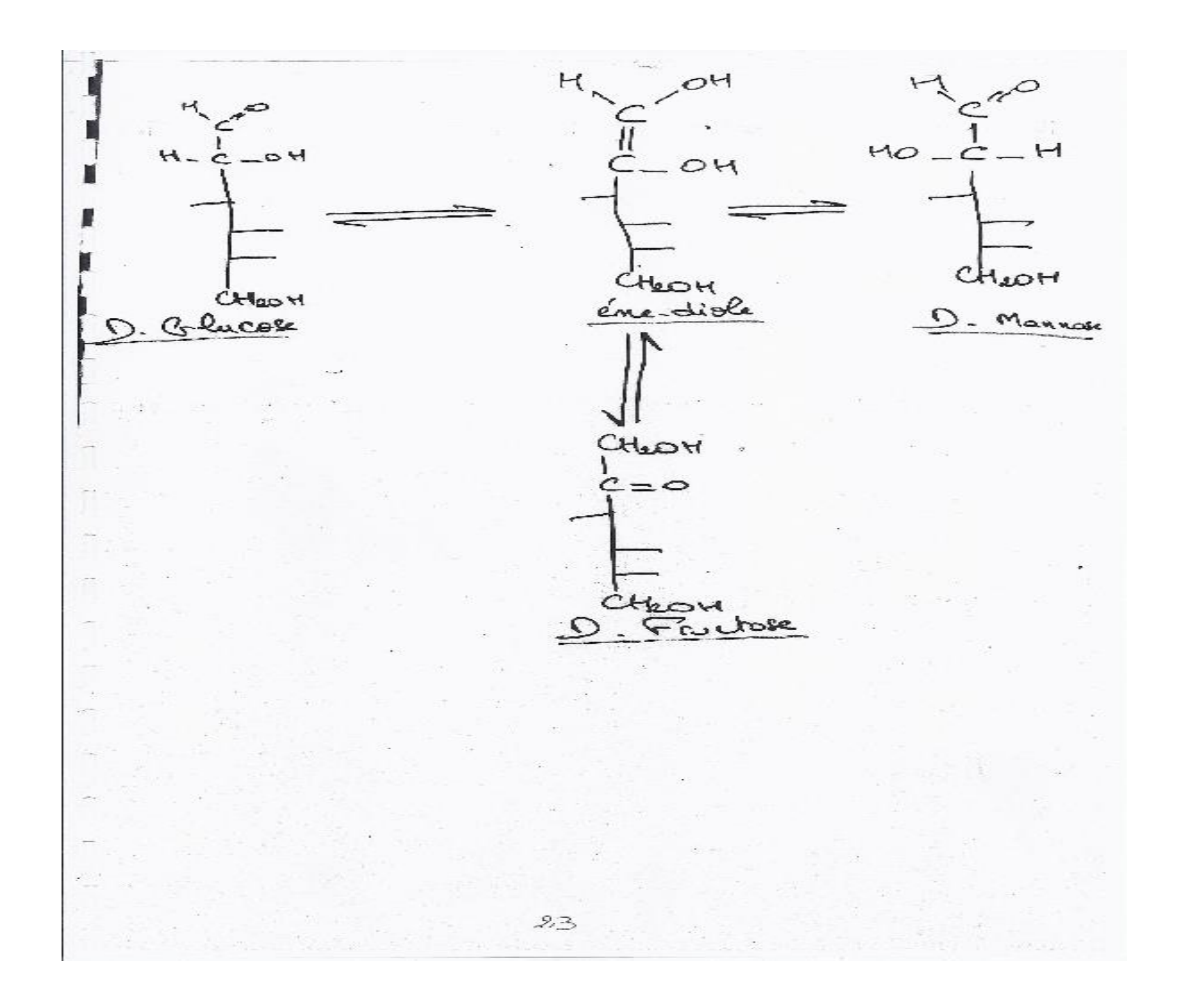
3.2.2. Formation d'esters :

Les fonctions OH primaires et OH secondaires des oses peuvent être estérifiées par des acides minéraux ou organiques.
-Parmi les esters minéraux (esters nitriques, sulfuriques, boriques et phosphoriques), les plus importants en biochimie sont les esters phosphoriques car ils constituent les stades intermédiaires du métabolisme des glucides. Ils rentrent également dans la composition des acides nucléiques.

3.3. Propriétés liées aux groupements carbonyle et alcool adjacents :

3.3.1. Epimerisation : Isomerisation alcaline :

En milieu alcalin (eau de chaux) ; un aldose donne un mélange en équilibre contenant l'aldose original, la cétose correspondante et l'aldose épimere sur le carbone 2.



3.3.2. Réaction avec les hydrazines: Formation des osazones:

Il y'a fixation de 2 molécules de phenyl hydrazine: Ce sont toujours les carbones C1 et C2 qui participent à la formation d'osazone.

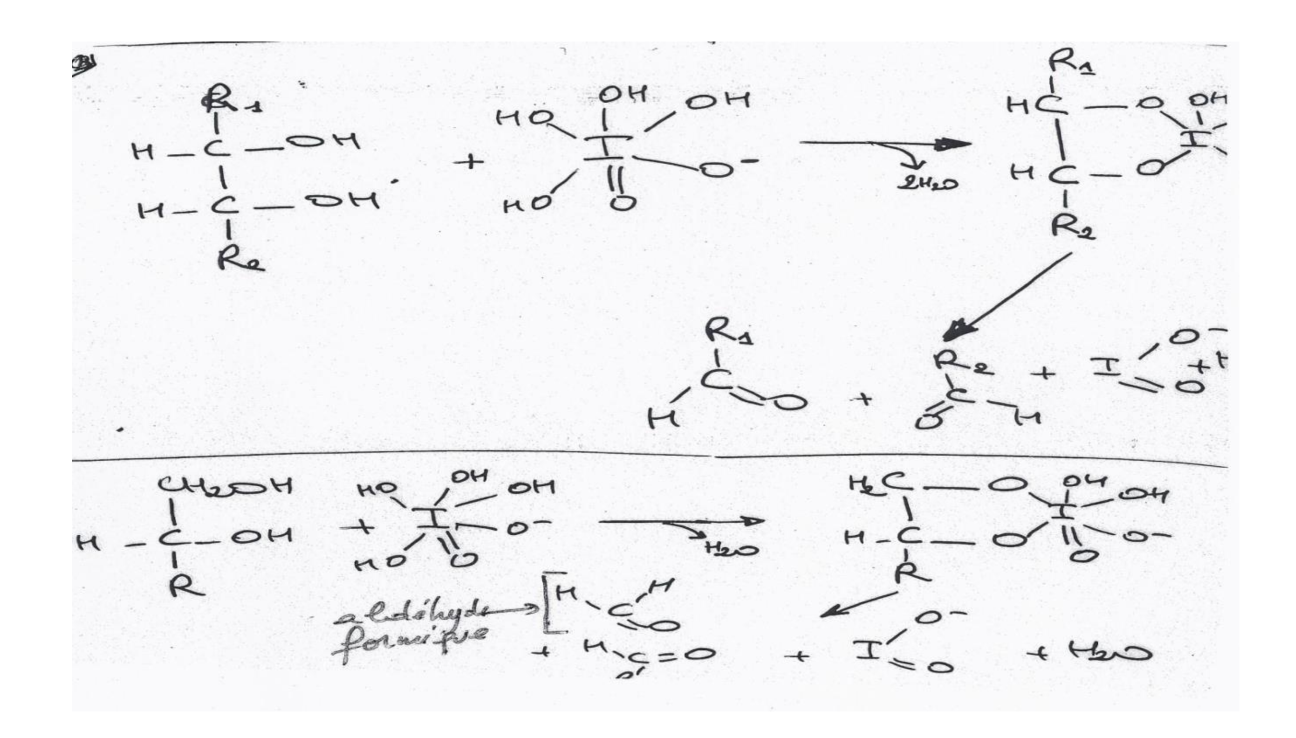
Les osazones sont des composées cristallisés de couleur jaune dont les caractéristiques (Aspéct des cristaux, point de fusion…) permettent d'identifier l'ose d'où provient l'osazone.

**** C/C:**

- **Deux épiméres ne différant que par la configuration du C2 (Ex : Glucose /Mannose) donnent la même osazone.**

- **Un aldose et un cétose isomères ayant la même configuration à partir de C3 (Ex Glucose/ Fructose) donnent la même osazone.**

3.3.3. Oxydation par l'acide périodique (Malaprade –Fleury):



+ IO_6H_4

H_2O

HCOOH : Ac formiq

+ IO_2 + H_2O

+ H_4IO_6

$2H_2O$

+ IO_2

+ H_2O

IO_4H_6 consommé

t (Heures)

8 16 24

4. Propriétés physiques :

Les oses se présentent sous forme de poudre blanche à saveur sucrée. Ils sont très solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Ils n'ont pas de point de fusion net car ils peuvent être sous plusieurs formes. Ils n'absorbent pas dans l'UV mais dans l'infra rouge.

5. Oses d'intérêt biologique et leurs dérivés

A part de rares exceptions, les oses naturels et leurs dérivés sont de la série D.

Trioses:

Les formes D et L du glycéraldéhyde sont présentes dans la nature. Les formes les plus importantes des trioses sont des dérivés phosphorylés que l'on trouve dans les premières étapes de la glycolyse (catabolisme oxydatif): glycéraldéhyde 3-phosphate et dihydroxyacétone phosphate.

Tétroses:

Le seul tétrose d'intérêt biologique est l'aldose D(-) érythrose. Son ester-4-phosphate est l'un des nombreux intermédiaires de la photosynthèse et d'une voie de dégradation du glucose. Il est aussi le précurseur de la biosynthèse par les microorganismes d'acides aminés aromatiques.

Pentoses

- Le **D-xylose**: entre dans la composition de polyosides principalement chez les végétaux et au niveau des matrices extracellulaires animales, ou comme ose de branchement sur les protéines.
- Le **L-arabinose**: c'est l'un des rares sucres naturels de la série L. On le trouve dans toutes les plantes.
- Le **D-arabinose** : c'est le précurseur immédiat du D-glucose.
- Le **D-ribose** et son dérivé de réduction le D-2-déoxyribose (disparition de la fonction alcool en C2) entrent dans la composition des acides ribonucléiques et désoxyribonucléiques (ARN et ADN).
- Le **D-ribulose** : ce cétopentose est trouvé à l'état de ribulose-1,5-diphosphate qui est un élément fondamental dans le "cycle des pentoses" et des réactions de photosynthèse.

Hexoses

Les hexoses importants, isomères de la série D, sont le glucose, deux de ses épimères le galactose et le mannose ainsi qu'un cétose, le fructose et des dérivés aminés.

- Le **D(+)glucose:**

  Il est abondant à l'état libre dans le miel, les fruits. Il est hydrosoluble dans les liquides biologiques. Sous forme polymérisée à partir de l'α-D-glucopyranose, il constitue les réserves énergétiques (amidon végétal, glycogène animal) de la plupart des organismes supérieurs.

- Le **D(+)galactose:**

  Le plus répandu après le glucose, il entre dans la constitution du lactose du lait des Mammifères. On le trouve combiné dans certains oligosides, hétérosides et glycoprotéines.

- Le **D(+)mannose**

  Peu abondant à l'état libre si ce n'est dans l'écorce d'orange, il entre dans la constitution de polymères tels les mannanes, ou encore de glycoprotéines.

- Le **D(-)fructose**

  C'est l'un des rares sucres cétoniques naturels : on le trouve à l'état naturel dans les fruits et le miel auquel il donne sa consistance à cause de sa cristallisation difficile. Il entre dans la composition du saccharose.

- les **osamines:**

  Ce sont des oses dans lesquels une fonction alcool a été substituée par une amine. Les plus importantes sont des hexosamines, dérivés du glucose ou du galactose par substitution sur le C2.

  On les trouve essentiellement :

  - sous forme polymérisée, par exemple dans la chitine (squelette des arthropodes)
  - dans la confection de la muréine (paroi des bactéries)
  - dans les glycoprotéines

III-LES OSIDES :

1. Les Holosides :

Par hydrolyse, ils ne libèrent que des oses. Ils sont formés de 2 ou plus d'oses liés les uns aux autres par une liaison osidique qui est une liaison stable en milieu basique et sensible en milieu acide ou elle est facilement rompue.(La liaison osidique est également rompu par les osidases)

OH hémiacetalique← Ose 1__O__Ose 2 ←- OH alcoolique ► Oside réducteur
(obligatoirement) ↑ - OH hémiacetalique ► Oside non réducteur
↑ liaison osidique

On distingue les oligosides (nbre d'oses < 10) et les polyosides(nbre d'oses ≥ 10)

1.1. Oligosides :

1.1.1. Diholosides :

***Non réducteurs :**

Les diholosides naturels comprennent 2 composés non réducteurs : le saccharose et le tréhalose

- **Le saccharose** est universellement représenté dans le monde végétal. On l'extrait de la canne à sucre et de la bettrave.

Saccharose : α-D-glucopyranosyl (1→2) β -D-fructofuranoside

glucose fructose

Saccharose

prs du saccharose = +66°.5
prs du glucose = + 52°.2
prs du fructose = - 93°

L'hydrolyse acide ou enzymatique du saccharose donne un mélange de glucose (prs = 52°.5) et de fructose (prs = -93°). Le prs résultant est négatif. Il y'a, en fait, une inversion du sens de rotation de la lumière polarisée, d'où le nom d'invertase donné à l'enzyme de la réaction d'hydrolyse.

- **Le tréhalose** : α-D-glucopyranosyl (1→1) α -D-glucopyranoside

*** Réducteurs :**

La liaison osidique fait intervenir: Un **OH hémiacetalique** et Un **OH alcoolique**

► La fonction réductrice d'un des oses reste donc libre. Ex : - **Le maltose** qui est obtenu par dégradation de l'amidon ou du glycogène **Maltose** = αDglucopyranosyl (1→4) glucopyranose / $[\alpha]^{20}_D = 136°$

Maltose

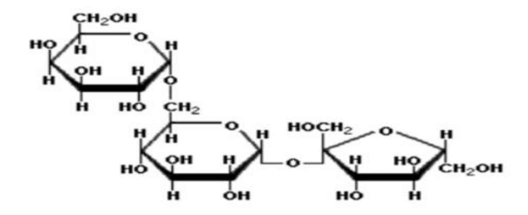
La fonction réductrice d'un aldose est libre (très soluble dans l'eau)

Le cellobiose : β-D-glucopyranosyl-(1→4)-D-glucopyranose / produit de dégradation de la cellulose

Le lactose : β-D-Galactopyranosyl (1→4) D-glucose/ seul dioside réducteur existant à l'état libre

1.1.2. Tri holoside :

Le raffinose: αgalactopyranosyl (1→6)-α Dglucopyranosyl (1→2) βfructofuranoside). C'est l'oligoside le plus répondu après le saccharose. C'est un glucide de réserve de nombreuses graines.



→ **Glucide non réducteur**

1.1.3. Détermination de la structure d'un oligoside:

a) Détermination de la nature des oses:

La liaison osidique est coupée par hydrolyse acide ou enzymatique

Deux cas se présentent:

- Oligoside homogène
- Oligoside hétérogène

b) Détermination du mode de liaison des oses

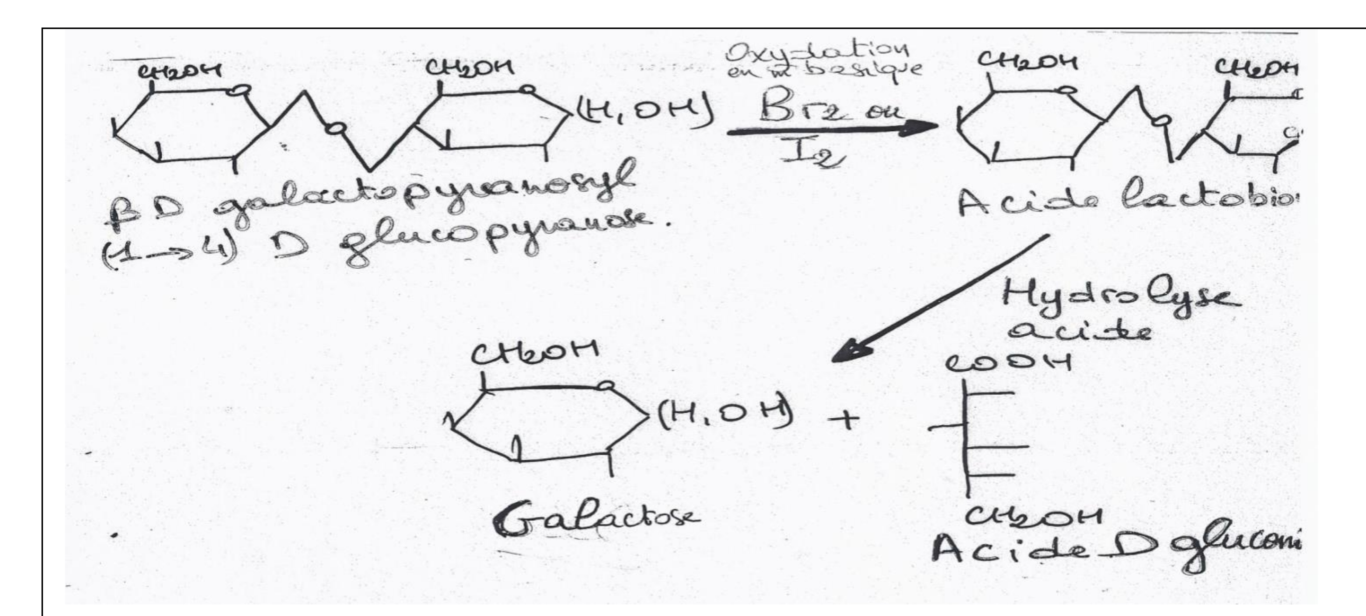
Deux cas se présentent :

1- Le diholoside est non réducteur :

2- Le diholoside est réducteur:

<u>*** Détermination de l'ose réducteur:**</u>

Exemple: Lactose = Glucose + Galactose



C/C:
C'est donc le Glucose qui est l'ose réducteur dans le diholoside, car on a obtenu l'acide D gluconique.

*** <u>Détermination de la position de l'hydroxyle engagé dans la liaison osidique:</u>**
- Par méthylation totale (Permethylation)

CH2OH CH2OH H OH permethylation ICH_3

CH2OCH3 OCH3 CH3O OCH3 CH2OCH3 OCH3

Hydrolyse H+

CH2OCH3 OH OCH3 H CH3O OCH3 + CH2OCH3 H H OCH3 HO OH OCH3

2, 3, 4, 6 Tétraméthylglucose

2, 3, 6 Triméthylglucose

⇒ C'était le OH en position "4" qui était engagé dans la liaison osidique.

c) Détermination de la configuration anomérique α ou β de la liaison osidique:
Il existe des méthodes chimiques et enzymatiques spécifiques :
Exemple: - β D glucosidase: coupe la liaison β osidique engagée par le β glucose
- α D galactosidase: coupe la liaison α osidique engagée par le αgalactose

1.2. Les poly holosides :

Poly holosides = polyosides = polysaccharides = glycannes.

Ce sont des holosides qui libèrent par hydrolyse un très grand nombre d'oses.

a/ Polyosides homogènes :

Ils résultent de la condensation d'un grand nombre de mêmes oses.

Ex : - Les glucosanes : les plus importants sont : n D- glucose liés par des liaisons α(1→4) et α(1→6)

Ex : glycogène, amidon, cellulose (Voir page 24).

- Les arabanes : formés de n L arabinose (noyau furane) liés par des liaisons (1→5)

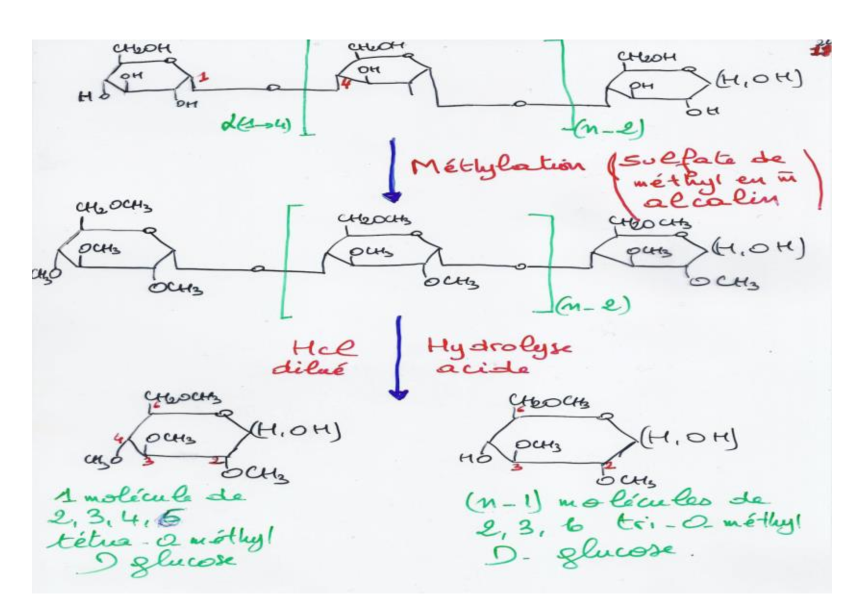
b/ Poly osides hétérogènes :

Ils résultent de la condensation de plusieurs types d'oses.

Ex : Les galacto manannes : formés de Galactose + mannose.

1.2.1. Détermination du poids moléculaire et de la structure d'un poly oside linéaire: Amylose

*** Méthode de méthylation:** Celle décrite pour les diholosides avec en plus la détermination de la longueur de la chaine et du PM.



1.2.2. Poly oside homogène branché: Amylopectine (Voir page 24).

1.3. Etude descriptive de quelques polyholosides

1.3.1.Polyosides homogénes

Glucosanes: Amidon, Glycogéne, Céllulose (Voir page 24).

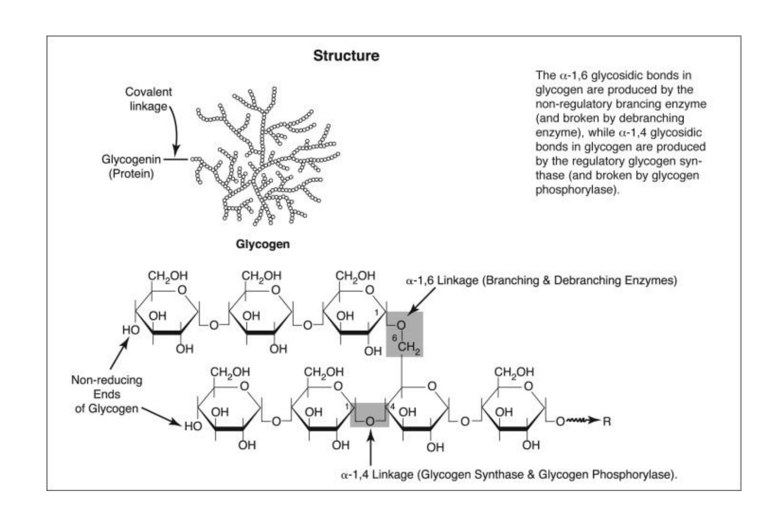
1.3.1.Polyosides hétérogènes :

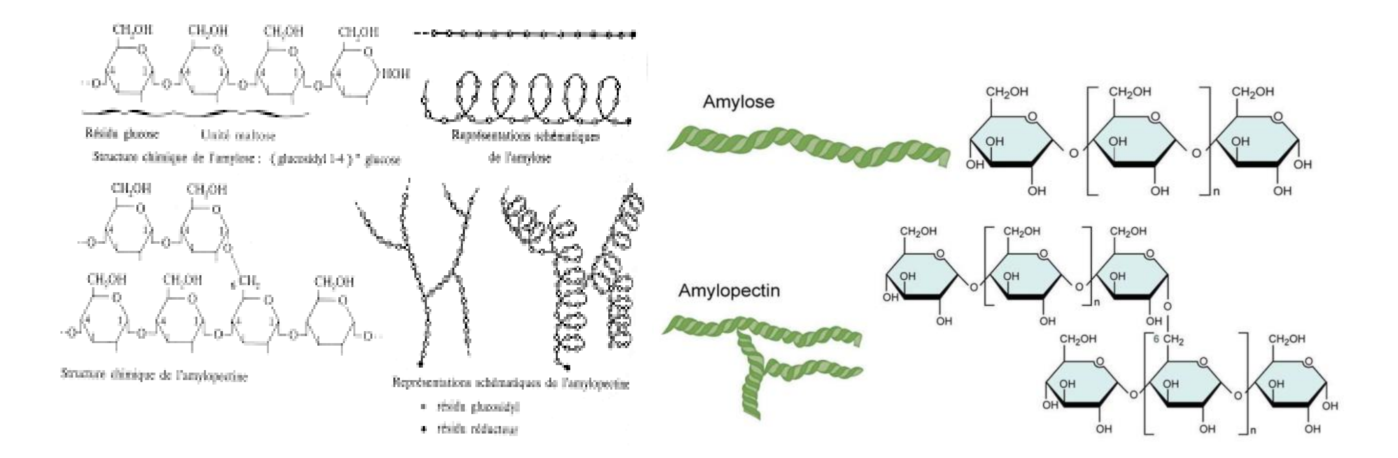
Ex: Gomme arabique: Acide glucoronique + galactose + rhamnose + arabinose

2. Héterosides:

Ce sont des polyosides hétérogènes qui résultent de la condensation d'un nombre élevé de résidus glucidique et une fraction non glucidique comme les acides aminés

Ex: - GAG: Glucosamino-glucurono-glycanes : Ce sont des protéoglycanes.


Structure
Covalent linkage
Glycogenin (Protein)
Glycogen
The α-1,6 glycosidic bonds in glycogen are produced by the non-regulatory branching enzyme (and broken by debranching enzyme), while α-1,4 glycosidic bonds in glycogen are produced by the regulatory glycogen synthase (and broken by glycogen phosphorylase).
α-1,6 Linkage (Branching & Debranching Enzymes)
Non-reducing Ends of Glycogen
α-1,4 Linkage (Glycogen Synthase & Glycogen Phosphorylase).


Résidu glucose
Unité maltose
Structure chimique de l'amylose : (glucosidyl 1-4)ⁿ glucose
Représentations schématiques de l'amylose
Structure chimique de l'amylopectine
Représentations schématiques de l'amylopectine
résidu glucosidyl
résidu réducteur
Amylose
Amylopectin

Cellulose

CLASSIFICATION DES GLUCIDES ou SUCRES ou HYDRATES DE CARBONE [Cn(H20)m]

- **OSES** non hydrolysables = monosaccharides = sucres simples
  - Trioses
  - Pentoses → Ribose
  - Hexoses → <u>Glucose</u>, Galactose, Mannose (Aldoses); <u>Fructose</u> — Cétose
  - ...
- **OSIDES** hydrolysables
  - **HOLOSIDES** (hydrolyse = oses)
    - **OLIGOHOLOSIDES** ou oligosaccharides (Oses < 10)
      - DIHOLOSIDES ou disaccharides
        - RÉDUCTEURS: <u>Lactose</u>, <u>Maltose</u>
        - NON RÉDUCTEURS: <u>Saccharose</u>
      - TRIHOLOSIDES ...
    - **POLYHOLOSIDES** ou polysaccharides (Oses > 10)
      - liaison ? → <u>Amidon</u>, <u>Glycogène</u>
      - liaison ? → <u>Cellulose</u>
  - **HÉTÉROSIDES** (hydrolyse = oses + aglycone) → Adénosine, etc...

La méthylation

CH2OH ... α-D-Glucose —(CH3OH = Méthaol)→ α-D-méthylglucoside (OCH3)

Le méthyl lié au carbone anomérique est libéré facilement lors d'une hydrolyse en milieu acide dilué, contrairement aux méthyl liés aux fonctions alcool.

La perméthylation

α-D-Glucose —($(CH_3)_2SO_4$ en milieu alcalin)→ méthyl 2,3,4,6 tétra-O-méthyl D-glucoside (CH2-OCH3, OCH3, H3CO, OCH3)

$(CH_3)_2SO_4$ = Diméthylsulfate

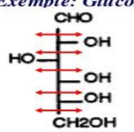
Oxydation par l 'acide périodique:

CHO / H - C - OH / H - C - OH / H + 2 HIO4 → H-C=O (OH) ← Acide formique; H-C=O (OH); H-C=O / H ← Aldéhyde formique + 2 HIO3 + 2 H2O

La fonction alcool primaire (-CH2OH) donne (H-CHO): l 'aldéhyde formique ou formol.

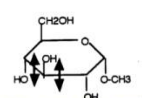
La fonction alcool secondaire (CHOH) donne l 'acide formique (HCOOH)

Exemple: Glucose sous forme linéaire:



5 molécules d 'acide formique HCOOH
une molécule d 'aldéhyde formique HCHO
5 molécules d 'acide périodique sont consommées puisque 5 liaisons C-C sont coupées

Dans la forme cyclique et si la fonction OH du C anomérique est engagée dans une liaison (donc si l'anomérie est fixée), par exemple par méthylation sélective sur le C1,
Seules 3 fonctions alcool portées par des carbones contigus subsistent: les carbones 2, 3 et 4.
La coupure par l'acide périodique n'affectera que les liaisons entre ces 3 carbones: il y aura donc consommation de 2 molécules d'acide périodique et formation d'une seule molécule d'acide formique (celle correspondant au carbone 3).



- **Pas de molécule HCHO (aldéhyde formique ou formol) produite**
- **1 molécule de HCOOH(acide formique) produite**
- **2 molécules d'acide périodiques consommées.**

<u>Coupure oxydative d 'un furane:</u>

CH2OH ... OH, O-CH3, OH

- **Pas de molécule HCHO (aldéhyde formique ou formol) produite**
- **Pas de molécule de HCOOH(acide formique) produite**
- **1 molécule d'acide périodique consommée.**

<u>En conclusion:</u>

L 'oxydation des oses par l 'acide périodique est utilisée pour étudier la nature des cycles (furane ou pyrane) et la structure de polyosides par simple mesure du nombre de molécules d 'acide périodique consommées, d 'acide formique et d 'aldéhyde formique produits.

OXYDATION

- Les oses sont des réducteurs plus faibles que les aldéhydes ou les cétones vrais. Le résultat de l'oxydation dépend des conditions de cette oxydation.

a) Par oxydation douce des aldoses avec Br_2 ou I_2 en milieu alcalin, on obtient les acides aldoniques :

* le glucose donne l'<u>acide gluconique</u>
* le mannose donne l'acide mannonique
* le galactose donne l'acide galactonique

permet le dosage spécifique des aldoses car les cétoses ne sont pas oxydés dans ces conditions.



LES LIPIDES

LIPIDES

1. Définition et Généralités
2. Classification

ACIDES GRAS

I. NOMENCLATURE ET CLASSIFICATION

1. Etude descriptive :
1. 1. Acides gras saturés
1.1.1. AG saturés à chaîne droite
1. 1.2. AG saturés à chaîne ramifiée
1.2. AG insaturés éthyléniques
1.2.1. Isomérie des AG non saturés
1.2.2. Isomérie géométrique
1.2.3. AG mono éthyléniques
1.2.4. AG di, tri et poly-éthyléniques
1.3. AG insaturés acétyléniques
1.4. AG cycliques
1.5. AG porteurs de fonctions diverses
1.6. Prostaglandines

II. PROPRIETES PHYSIQUES DES AG

1. Point de fusion et point d'ébullition
2. Solubilité
3. Propriétés spectrales

III. PROPRIETES CHIMIQUES DES AG

1. Propriétés chimiques dues à la présence du groupement carboxylique
1.1. Formation de sels
1.2. Formation d'esters
2. Propriétés chimiques dues à la présence de la double liaison
2.1. Réaction d'addition
2.2. Réactions d'oxydation

LES GLYCEROLIPIDES

GLYCEROLPIDES SIMPLES

I.GLYCERIDES

1. Structure et nomenclature
1.1. Nomenclature
1.2. Conformation spatiale des glycérides
2. Propriétés physiques
2.1. Etats physique
2.2. Point de fusion
2.3. Solubilité
3. Propriétés chimiques
1. Hydrolyse des glycérides
3.2. Saponification

II - CERIDES ET STERIDES

1. Cérides
2. Stérides

GLYCERO LIPIDES COMPLEXES

1. Glycéro phosphatides simples
1.1. Acides phosphatidiques
1.2. Inositides ou inosito phosphatides (ou lipositol)
2. Glycéro phosphatides azotés
2.1. Phospho-aminolipides
2.1.1. Lécithines
2.1.2. Céphalines
2.2. Plasmagènes ou Acétal phosphatides
3. Hydrolyse des glycérophospholipides
4. Sphingolipides
5. Lipides Isopreniques
6. Stéroïdes

LES LIPIDES

1. Définition et Généralités :

- Ce sont des composés essentiels de la matière vivante.
- Ils ont une propriété commune celle d'être solubles dans les solvants organiques non polaires (éther, chloroforme, benzène…) et non solubles dans l'eau.
- La plupart sont formés par des chaînes hydrosolubles saturées ou non ; ce qui leur confère la propriété de solubilité dans les solvants organiques.
- Les lipides sont des constituants fondamentaux pour le régime alimentaire à cause de leur grande valeur énergétique et de leur association avec les vitamines liposolubles et les acides gras essentiels qui accompagnent les graisses des aliments naturels.
-Les lipides existent en une teneur élevée dans le tissu nerveux et se trouvent comme réserve dans les tissus adipeux et comme isolants dans les tissus sous-cutanés.
- Les lipo protéines existent dans les membranes cellulaires, dans les mitochondries ; elles transportent les lipides dans le sang.

2. Classification :

La plus récente repose sur les propriétés chimiques ; ainsi, on trouve :

-Les acides gras.
-Les Glycéro lipides ou esters de glycérol :
  *glycérides
  *Glycéro phospholipides.
-Les sphingolipides ou amides de la sphingosine.
-Les cerides ou esters d'alcool à nombre élevé de carbones.
-Les stérides ou esters d'alcools polycycliques composés ; les stérols.
-Les lipides isopréniques : Carotènes, caroténoïdes, vitamines….

LES ACIDES GRAS

L'hydrolyse des graisses libère les A.G. Les A.G des graisses naturelles contiennent un nombre pair d'atomes de carbones disposés en chaîne droite et non ramifiée. Ces AG sont saturés ou non, parfois cyclique ou porteurs de fonctions autres que la fonction acide.

<u>I- Nomenclature et classification :</u>

Les AG saturés se terminent par : "anoïque".
Les AG insaturés se terminent par : "enoïque".
On utilise la représentation suivante : Cn : X
n= nombre d'atomes de carbones.
X= nombre de doubles liaisons.

- Exemple : Acide palmitique ou Acide hexa-décanoique / C_{16}:0 [CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH]

<u>1. Etude descriptive :</u>

1.1. Acides gras saturés (Cn :0)

1.1.1. AG saturés à chaîne droite :

Ce sont les plus répondus.

Formule brute : $C_nH_{2n}O_2$ ou CH_3-$(CH_2)_{n-2}$-COOH. / **2<n<32**

β α
Formule développée: H_3C-CH_2-CH_2-……..CH_2-CH_2-COOH
n (n-1) (n-2) 3 2 1

Exemples : n=14 Acide myristique : $C_5H_{11}COOH$ / n=16 Acide palmitique $C_{15}H_{35}COOH$

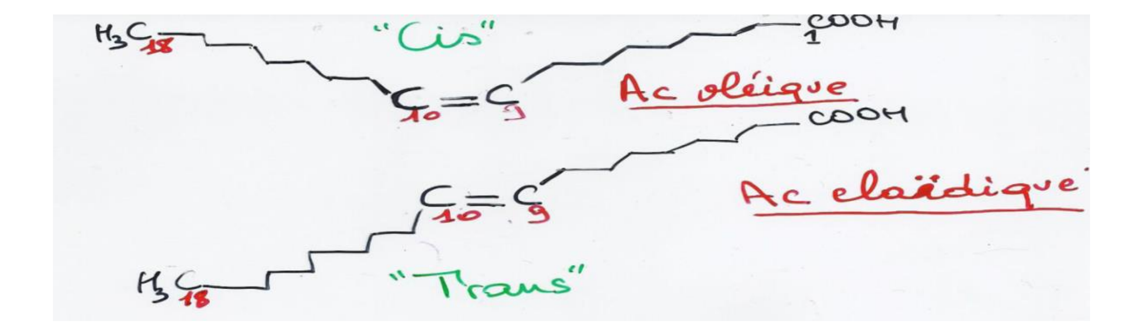
1.1.2. AG saturés à chaîne ramifiée:
La plupart ne possèdent qu'une seule ramification. Ils sont très peu abondants, on les trouve spécialement dans les lipides des bactéries.

1.2. AG insaturés éthyléniques :
Ce sont des AG à chaîne droite parfois ramifiée avec une ou plusieurs doubles liaisons. On distingue les AG monoéthyleniques, di éthyléniques et poly éthyléniques.

1.2.1. Isomérie des AG non saturés :
Une variation de la position de la double liaison dans la chaine d'un AG non saturé entraine la formation d'isomères de position de cet acide.
Ex: L'acide oléique: C18: 1;9 (C18, Δ^9) peut former 15 isomères de position

1.2.2. Isomérie géométrique :
Elle dépend de la position des radicaux autour des axes formés par les doubles liaisons.
Ex: Acide oléique

$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$



Les AG à longue chaine non saturés sont tous de configuration Cis.

1.2.3. AG mono éthyléniques : Cn :1 ou $C_nH_{2n-2}O_2$
Ex: Acide palmitoléique / C16,Δ^9

1.2.4. AG di, tri et poly éthyléniques : Cn :X
Il existe des AG à 2, 3, 4,5 et 6 doubles liaisons. Généralement ils sont séparés par 3 atomes de carbones et l'isomère naturel est cis.

Ex:
Acide linoléique: C_{18}, $\Delta^{9\ ;\ 12}$: CH_3-$(CH_2)_4$-CH═CH-(CH2)$_7$-COOH
Acide linolénique : C_{18}, $\Delta^{9\ ;\ 12;\ 15}$
Acide arachidonique : C20, $\Delta^{5;8\ ;11;\ 14}$
Les Acides linoléique, linolénique et arachidonique sont des **AG indispensables** ou **essentiels** chez l'homme et certains animaux car ils sont indispensables pour leur croissance; Ils doivent être présents dans l'alimentation car ces organismes sont incapables d'en réaliser la synthèse

1.3 AG acétyléniques :
Ils sont très rares, contiennent une ou plusieurs triples liaisons.

1.4. AG cycliques :
Comme les acides chaulmoogrique en C_{18} utilisé dans le traitement de la lèpre et l'acide lactobacillique isolé des bacilles lactiques et facteur de croissance pour certains bacilles.

$CH - CH - (CH_2)_{12} - COOH$

$\| \quad\quad CH_2$

$CH - CH_2$

Ac. chaulmoogrique (C_{18})

$H_3C - (CH_2)_5 - CH - CH - (CH_2)_9 - COOH$ (pont CH_2) Ac lactobacillique

$H_3C - (CH_2)_4 - CH - CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$ (pont O) Ac. vernolique C_{18}

Ac. cérébronique

$H_3C(CH_2)_{21} - CH(OH) - COOH$

$H_3C - C(=O) - (CH_2)_5 - CH = CH - COOH$ Ac 9 cetol dicénoique

1.5. AG porteurs de fonctions diverses :

Certains AG portent dans leur chaîne soit une fonction alcool ou une fonction cétone ou un époxyde.

1.6. Les prostaglandines

Elles possèdent une activité semblable à celles des hormones. Elles ont une activité pharmacologique et biochimique. Elles sont synthétisées à partir des AG essentiels mais n'ont pas de spécificité tissulaire comme les hormones.

Ex : **PG E_1**

II- Propriétés physiques des AG :

1. Point de fusion et point d'ébullition :

***Le point de fusion dépend:**

- Du nombre d'atomes de carbones :

A température ambiante pour une même série de C_2 à C_8 les lipides sont à l'état liquide, volatil ou huileux. A partir de C10 ils sont à l'état solide.

- Du taux d'in saturations :

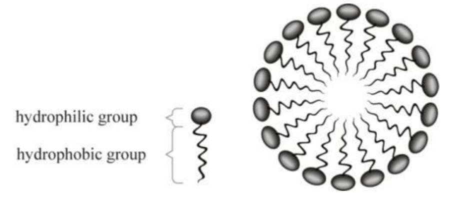
Pour C18 : Ac stéarique (saturé)→ Tf = +69°C / solide
Ac oléique (mono insaturé)→ Tf = +16°C / liquide
Ac linoléique (di insaturé)→ Tf = -5°C / liquide
Ac linolénique (tri insaturé)→ Tf = -11°C / liquide

***Le point d'ébullition des AG** est d'autant plus élevé que la chaîne est plus longue La présence d'in saturations est pratiquement sans influence.

2. Solubilité :

Les AG à courte chaîne sont solubles dans l'eau mais dés que le nombre de carbones augmente, ils deviennent insolubles. Ils sont solubles dans les solvants organiques comme le benzène,l'éther ou le chloroforme. La solubilité des AG éthylénique est supérieure à celle des AG saturés surtout s'ils sont de configuration "Cis".

Un AG a une structure bipolaire avec une partie hydrophobe et une partie hydrophile, ce qui leur confère la possibilité de faire des micelles:



3. Propriétés spectrales :

A l'état pur les AG sont incolores. Le maximum d'absorption dépend du nombre de doubles liaisons conjuguées.

III –Propriétés chimiques des AG :

1. Propriétés chimiques dues à la présence du groupement carboxylique:

1.1. Formation de sels :

Ex: **$C_{17}H_{33}$-COOH + NaOH → $C_{17}H_{33}$-COO^-Na^+ + H_2O**

Acide oléique — **Oléate de sodium (= Savon)**

Les savons sont dissociables dans l'eau. Les anions RCOO- obtenus sont hydrophiles.
La molécule de savon a donc deux pôles (anionique et cationique → Formation de micelles

1.2. Formation d'esters :

Ex: R-COOH + CH_3OH → $RCOOCH_3$ +H_2O.

Les esters d'AG deviennent volatils, cette propriété est utilisée pour l'étude des AG par CPG.

2. Propriétés chimiques dues à la présence de la double liaison :

2.1. Réaction d'addition :

Ex:

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_x\text{-}COOH \xrightarrow{Br2 \text{ ou } I2} R\text{-}\underset{I}{CH}\text{-}\underset{I}{CH}\text{-}(CH_2)_x\text{-}COOH$$

Application: Indice d'iode: C'est la quantité d'iode exprimée en gramme fixée par 100 grammes de graisse.

$$CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH \xrightarrow{I_2} CH_3\text{-}(CH_2)_5\text{-}\underset{I}{CH}\text{-}\underset{I}{CH}\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$

$I_I = 100$
$PM = 254g$

2.2. Réactions d'oxydation :

Ex:

$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_{n'}\text{-}COOH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH \ \textbf{(monoacide)}$$
$$+\ COOH\text{-}(CH_2)_{n'}\text{-}COOH \ \textbf{(diacide)}$$

a) $-C=C-$ Péracide à froid → $-C-C-$ (pont O) époxyde toxique

$-C=C-$ Ac minéral 50°C → $-C(OH)-C(OH)-$ glycérol

$CH_3(CH_2)_n-CH=CH-(CH_2)_{n'}-COOH$ KMnO4 concentré "oxydant puissant" → $CH_3(CH_2)_n-COOH$ (Monoacide) + $COOH-(CH_2)_{n'}-COOH$ (diacide)

$R-(CH_2)_{n2}-CH=CH-(CH_2)_{n1}-COOH$

↓ O_3 (ozone)

$R-(CH_2)_{n2}-C(O-O)(O)C-(CH_2)_{n1}-COOH$ "ozonide"

↓

$R-(CH_2)_{n2}-CHO$ + $OHC-(CH_2)_{n1}-COOH$

LES GLYCEROLIPIDES

On distingue 2 groupes de glycérolipides :

Les glycérolipides simples (ou acylglycérol) ou glycérides. Ce sont des esters de glycérols et d'AG.

Ce sont généralement des triglycérides.Ils représentent une réserve d'énergie immédiatement utilisable.

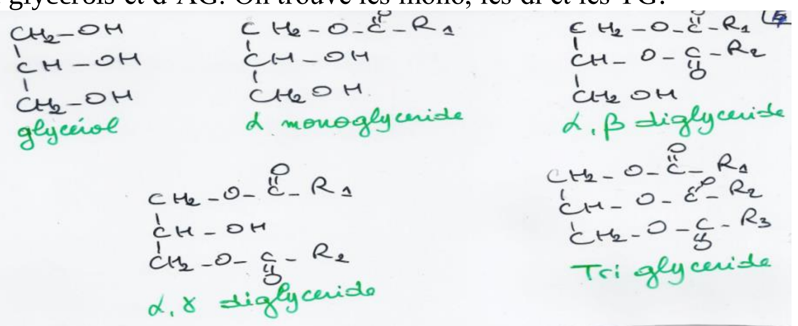
Les glycérolipides complexes ou glycéro phospholipides qui sont surtout des lipides de structure (membrane).

LES GLYCEROLPIDES SIMPLES

I/ Les glycérides :

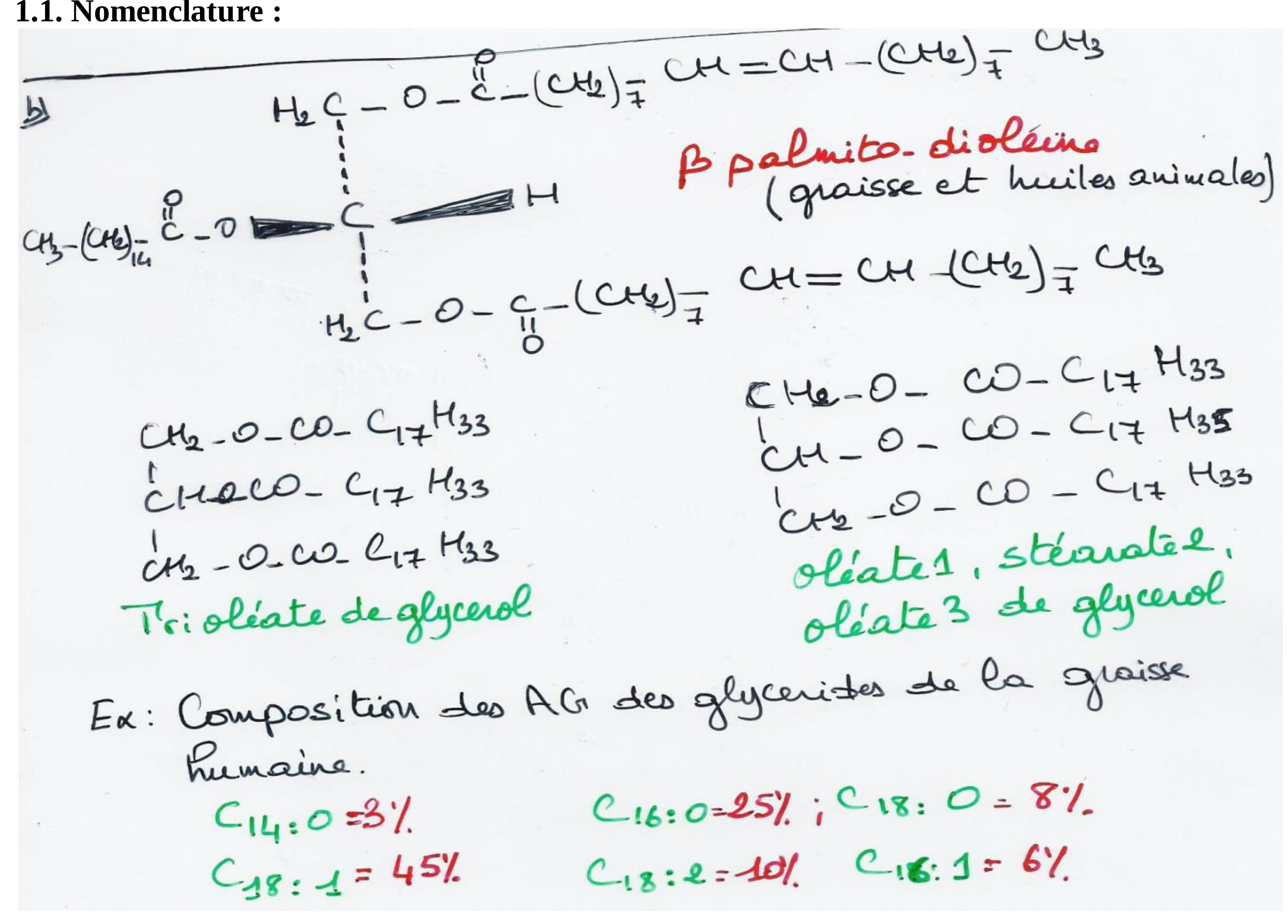
1/ Structure et nomenclature :

Ce sont des esters de glycérols et d'AG. On trouve les mono, les di et les TG:

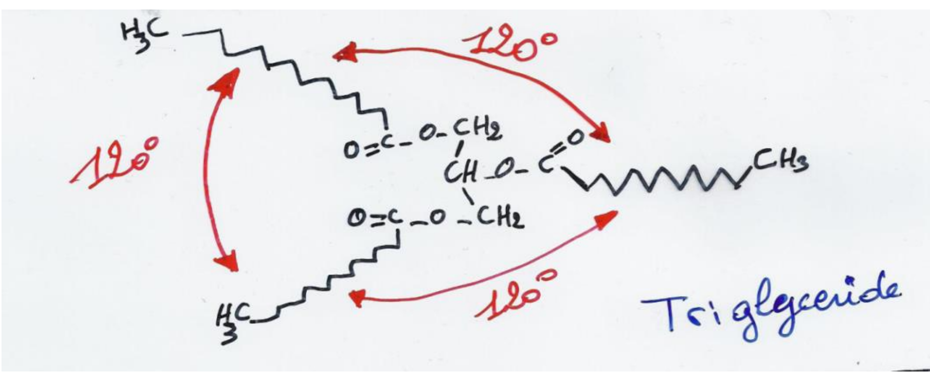


R1= R2= R3 Glycéride homogène
R1 R2 R3 Glycéride hétérogène

1.1. Nomenclature :



1.2. Conformation spatiale des glycérides:



2/ Propriétés physiques :

2.1. Etat physique:

* Les glycérides sont des liquides ou solides, onctueux au toucher.

2.2. Point de fusion:

* Leur point de fusion dépend de la nature des AG qui forment le glycéride :
Huiles : T_f = 15°C / riches en AG insaturés.
Beurres: T_f = 25°C / riches en AG saturés à petit nombre en carbone .
Graisses: T_f = 35 à 40°C / riches en AG saturés et insaturés avec C_{16} et plus.

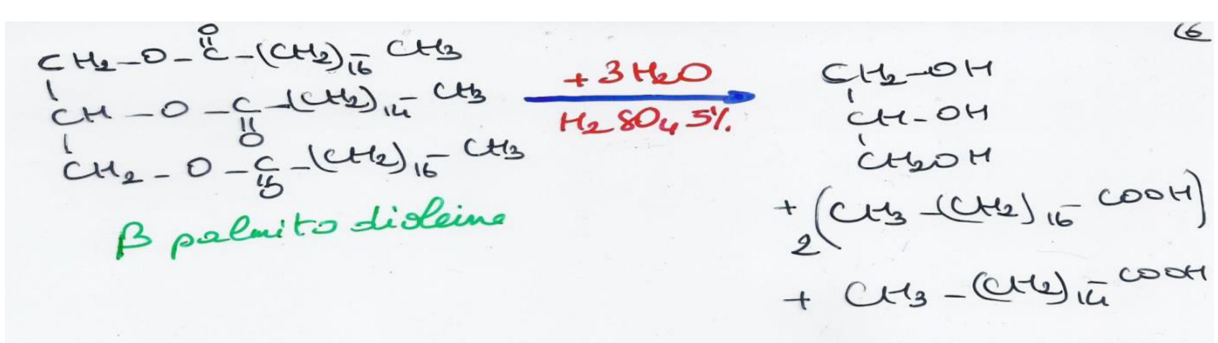
2.3. Solubilité:

* Les glycérides sont insolubles dans l'eau car COOH est engagé dans la liaison ester ; très peu solubles dans l'éthanol à froid, solubles dans l'éthanol à chaud et très solubles dans le benzène, éther, chloroforme, acétone.

3/ Propriétés chimiques :

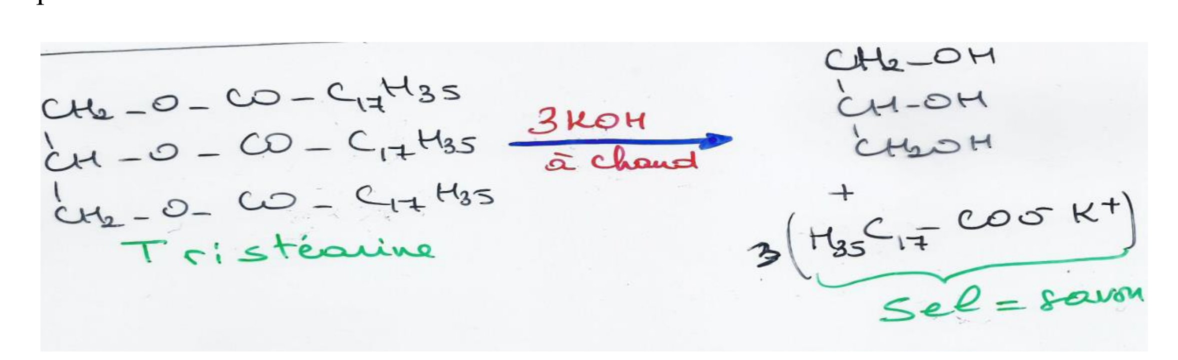
3.1. Hydrolyse des glycérides :

Les glycérides sont hydrolysables en glycérols et AG.
L'hydrolyse se fait par voie chimique ou enzymatique.
L'hydrolyse par les lipases pancréatiques donne le même résultat mais cette hydrolyse est progressive; elle passe par des étapes intermédiaires de di et mono glycérides: C'est l'absorption intestinale des graisses humaines



3.2. Saponification :

La saponification permet de caractériser les T G par leur indice de saponification, celui-ci permet d'estimer le PM du TG et donc des AG.

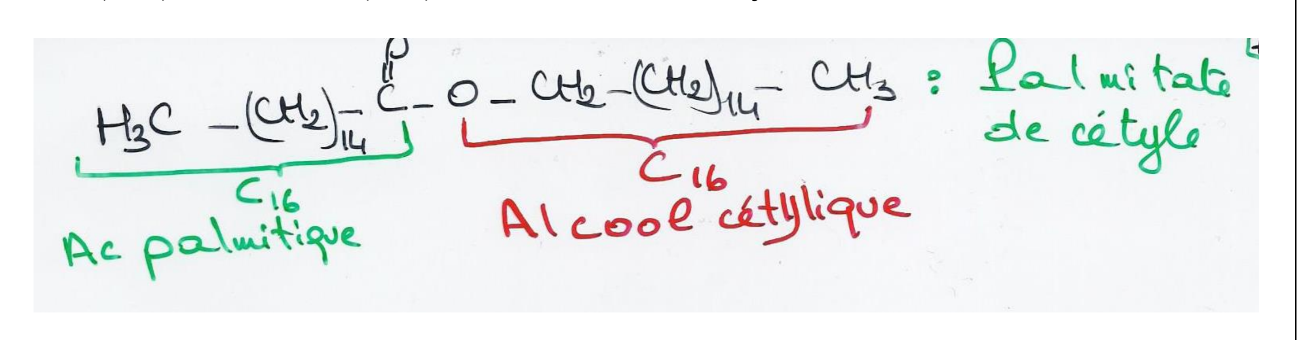


<u>Application :</u> L'indice de saponification est la quantité de KOH exprimée en mg nécessaire pour saponifier 1 g de matière grasse.

II - LES CERIDES ET STERIDES :

1/ Les cérides :

Ce sont des esters d'acide gras et d'alcools à longue chaîne non ramifiée et à nombre pair d'atomes de carbone : Ce sont des alcools gras.
Exemple : l'ester palmitique de l'alcool cétylique en C16 est le constituant principal du blanc de baleine :
$H_3C\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}CH_3$: Palmitate de cétyle



2/ Les stérides:

Ce sont des esters d'acide gras et de stérols.Le stérol le plus connu est le cholestérol :

Ex : Si acide palmitique → Palmitate de cholestérol

LES GLYCERO LIPIDES COMPLEXES

Ce sont des lipides qui occupent une place fondamentale dans le métabolisme intermédiaire et dans les cellules de certains organes nobles comme le foie et le cerveau.

I/ Classification:

1. Les glycéro phosphatides simples :

1.1. Les acides phosphatidiques :

Ce sont les plus simples des glycéro phospholipides et les plus proches des glycérides.

Le groupement OH de H_3PO_4 est généralement estérifié par un substituant X dont la nature permet de classer les différents groupes de glycéro phospholipides.

1.2. Les inositides ou inosito phosphatides (ou lipositol)

Les plus simples dérivent des acides phosphatidiques par estérification d'une 2éme fonction acide de l'acide phosphorique par un alcool cyclique : Inositol.

Ex: Myo inositol / Tissu musculaire.

2. Les glycéro phosphatides azotés :

2.1 Les phospho-aminolipides :

Selon **la nature de l'amino alcool**, on distingue:

2.1.1. Lécithine : Phosphatidyl choline (PC)

Elle est extraite du jaune d'œuf, du foie et de l'huile de soja.

Choline Ethanolamine

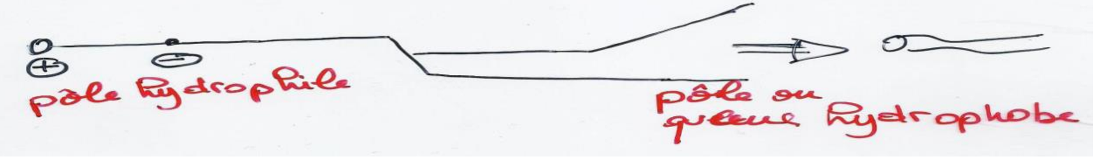
Phosphatidylcholine

2.1.2. Céphalines :

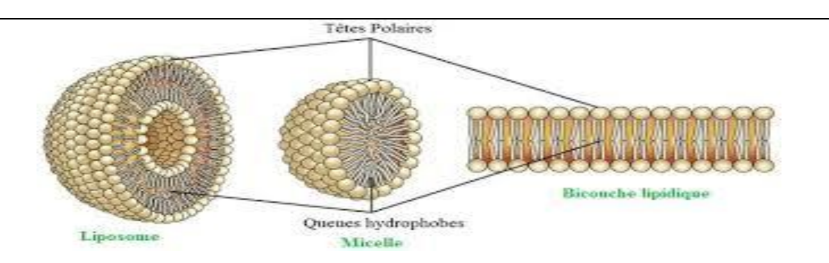
*** Phosphatidyl éthanolamine (PE) :**

*** Phosphatidyl sérine (PS) :**

Ces phospho lipides possèdent une structure bipolaire nette avec un pôle hydrophile et une queue hydrophobe.



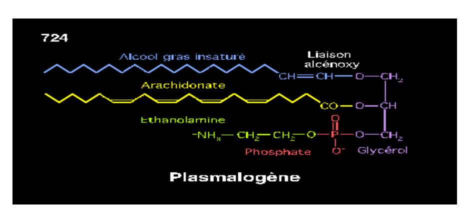
Au contact de l'eau, ces molécules bipolaires forment une structure micellaire et surtout en feuilletés, semblable à la bicouche lipidique de la membrane plasmique:



2.2. Les plasmalogènes ou acétal phosphatides :

Leur structure est voisine de celle des phospho amino lipides mais dans la quelle un des AG est remplacé par un aldéhyde aliphatique sous forme énolique.

Ex:



3. Hydrolyse des glycerophospholipides (GPL):

L'hydrolyse peut être chimique ou enzymatique ; elle apporte de nombreuses possibilités pour l'étude des GPL. Les enzymes agissent de façon spécifique :

R_1 = AG saturé
R_2 = AG insaturé

A1 → $R_1-CO-O-CH_2$
A2 → $R_2-CO-O-{}^*CH$
$CH_2-O-P(O^-)(=O)-O-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3$
C, D

La phospholipase A1 : d'origine animale, libère l'AG en 1 des GPL
La phospholipase A2 : présente dans le venin de serpent libère l'AG en 2 des lécithines en produisant les lyso lécithines.
La phospholipase C: Origine bactérienne; elle coupe le GPL en diglyceride et ester phosphorique d'un amino alcool.
La phospholipase D: Origine végétale; elle libère l'amino alcool du GPL
La phospholipase B : d'origine microbienne ou animale, libère l'AG en 1 des lyso lécithines en libérant un glycerophosphoryl choline.

4. Les sphingolipides :

Dans ce groupe, le **glycérol** est remplacé par la **sphingosine** qui est un **aminodiol à 18 atomes de carbones possédant une double liaison**.
On distingue dans ce groupe ; les **céramides**, les **sphingomyélines** et les **cérébrosides** ou **gangliosides**.

$HO-CH-CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_3$
$CH-NH_2$
CH_2OH
4 sphingénine

$HO-CH-CH=CH-(CH_2)_{12}-CH_3$
$CH-NH-CO-R$ ← liaison amide
CH_2OH
" céramide "

5. Les lipides isopréniques.

Ce sont le plus souvent formés de combinaison d'unités isopréniques :
Dans ce groupe, on distingue les **caroténoïdes** (**carotène**, **xanthophylle**) , la **vitamine A**, les **terpènes**…

6. les stéroïdes:

Les stérols, acides biliaires, calciférols ou vitamines D et hormones stéroïdes,les quinones (Ubiquinone ou coenzyme Q) et vitamines E et K.

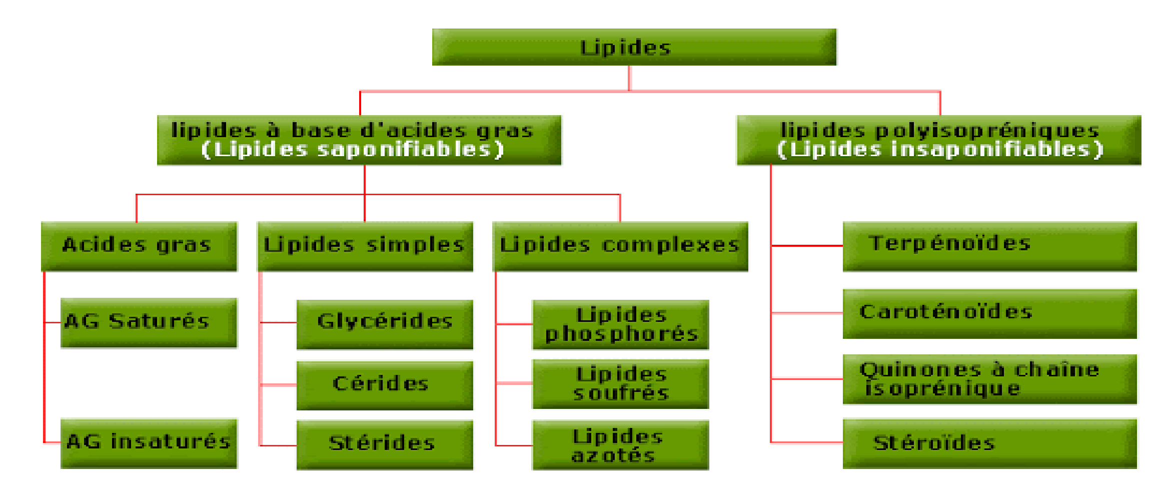


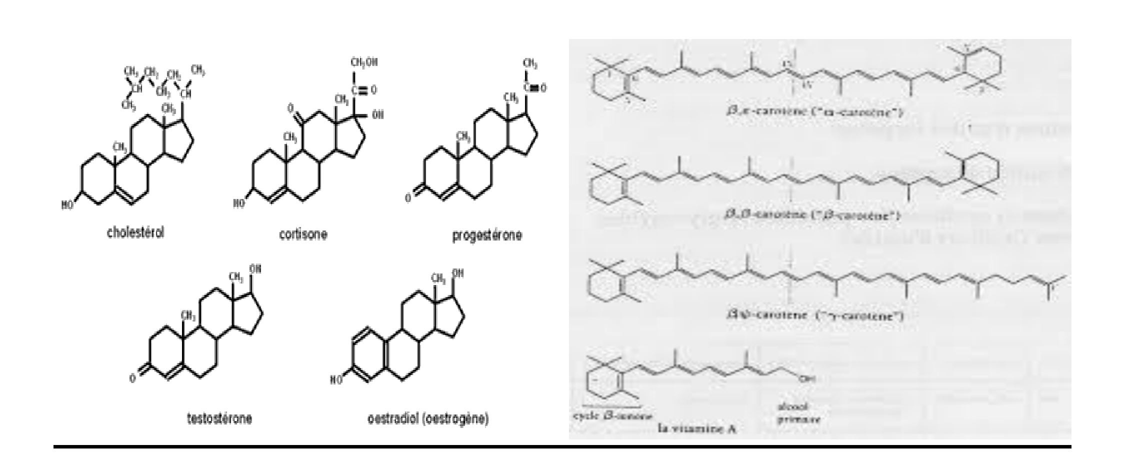
Figure 1 : Classification des lipides

ACIDES GRAS	NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE	FORMULE CHIMIQUE	SOURCE
Saturés			
Acide butyrique	4	C_3H_7COOH	Beurre
Acide caproïque	6	$C_5H_{11}COOH$	Beurre
Acide caprylique	8	$C_7H_{15}COOH$	Noix de coco
Acide caprique	10	$C_9H_{19}COOH$	Huile de palme
Acide laurique	12	$C_{11}H_{23}COOH$	Noix de coco
Acide myristique	14	$C_{13}H_{27}COOH$	Huile de muscade
Acide palmitique	16	$C_{15}H_{31}COOH$	Graisses
Acide stéarique	18	$C_{17}H_{35}COOH$	Graisses
Acide arachidique	20	$C_{19}H_{39}COOH$	Huile d'arachide
Monoinsaturés			
Acide palmitoléique	16	$C_{15}H_{29}COOH$	Beurre
Acide oléique	18	$C_{17}H_{33}COOH$	Huile d'olive
Polyinsaturés			
Acide linoléique	18	$C_{17}H_{31}COOH$	Huile de lin
Acide linolénique	18	$C_{17}H_{29}COOH$	Huile de lin
Acide arachidonique	20	$C_{19}H_{31}COOH$	Huile d'arachide

A
Acide gras saturé — $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ — Acide palmitique C 16:0
Acide gras monoinsaturé — Acide oléique C 18:1n-9
Acide gras polyinsaturé — Acide linoléique C 18:2n-6
B
Acide alpha-linolénique (C 18:3n-3)
Acide eicosapentaénoïque (C 20:5n-3)

304
Acide arachidonique
20:4 (n-6 n-9 n-12 n-15)

Acide phosphatidique — Ou : —OX
Si X =
$-CH_2CH_2-N^+(CH_3)_3$ Phosphatidylcholine
$-CH_2CH_2-NH_3^+$ Phosphatidyléthanolamine
$-CH_2CH(COO^-)-NH_3^+$ Phosphatidylsérine
$-CH_2-CHOH-CH_2OH$ Phosphatidylglycérol
Phosphatidylinositol
E. Jaspard (2006)



LES ACIDES NUCLEIQUES

ACIDES NUCLEIQUES

INTRODUCTION

1. **Nucléosides - Nucléotides**

1.1. Bases puriques et pyrimidiques

1. 1.1. Bases pyrimidiques

1. 1.2. Bases pyrimidiques

1.1.3. Propriétés physicochimiques des bases

1.2. Oses des nucléosides et des nucléotides

1.3. Nucléosides

1.3.1. Ribonucléosides

1.3.2. Désoxy ribonucléosides

1.4. Nucléotides

1.4.1. Ribonucléotides

1.4.2. Désoxyribonucléotides

1.5. Dérivés des nucléotides

1.5.1. Divers nucléosides polyphosphates

1.5.2. Polynucléotides

1.5.3. Acides nucléiques

1.6. Quelques propriétés des nucléotides

2. Acides ribonucléiques (ARN)

2.1. Structure primaire des ARN

2.2. Conformation tridimensionnelle des ARN

2.2.1. Appariement intérnucleotidique

2.2.2. Conformation pseudo hélicoïdale

2.3. Propriétés physico chimiques des ARN

2.4. Différentes classes des ARN dans les cellules des eucaryotes et des procaryotes

2.4.1. ARN ribosomale (rARN)

2.4.2. ARN de transfert (tARN)

2.4.3. ARN messager

3 Acides désoxy-ribonucléiques (ADN)

3.1. Structure primaire de l'ADN

3.1.1. Nature des constituants et liaisons inter nucléotidiques

3.1.2. Composition en bases de l'ADN

3.2. Structure secondaire de l'ADN

3.3. Propriétés physicochimiques de l'ADN

3.3.1. Taille et paramètres moléculaires de l'ADN

3.3.2. Solubilité

3.3.3. Absorption en ultraviolet

3.3.4 Dénaturation thermique et renaturation

3.3.4.1. Effets hyperchrome et hypochrome

3.3.4.2. Force ionique et point de fusion

3.4. Répartition et état des ADN chez les procaryotes et les eucaryotes :

3.4.1. ADN des virus

3.4.2. ADN des bactéries

3.4.3. ADN des cellules des eucaryotes

3.4.4. Cas particulier des plasmides

4- Principaux types d'hydrolyse des ADN et ARN

4.1. Hydrolyses chimiques

4.2. Hydrolyse enzymatique

5- Extraction des acides nucléiques

LES ACIDES NUCLEIQUES

Introduction :

Les acides nucléiques sont des constituants universels de la matière vivante (virus, bactérie, champignon, cellules eucaryotes et procaryotes) dont ils représentent 10 à 20% du poids sec. Ils sont de caractère acide marqué et sont répartis en deux catégories; les acides désoxy ribonucléiques (ou ADN) qui sont localisés essentiellement dans le noyau et les acides ribonucléiques (ou ARN) plus abondants dans le cytoplasme.

Nucléoside = ose + base purique ou pyrimidique.

Nucléotide = Nucléoside + acide phosphorique.

Les nucléotides sont les composants fondamentaux des acides nucléiques.

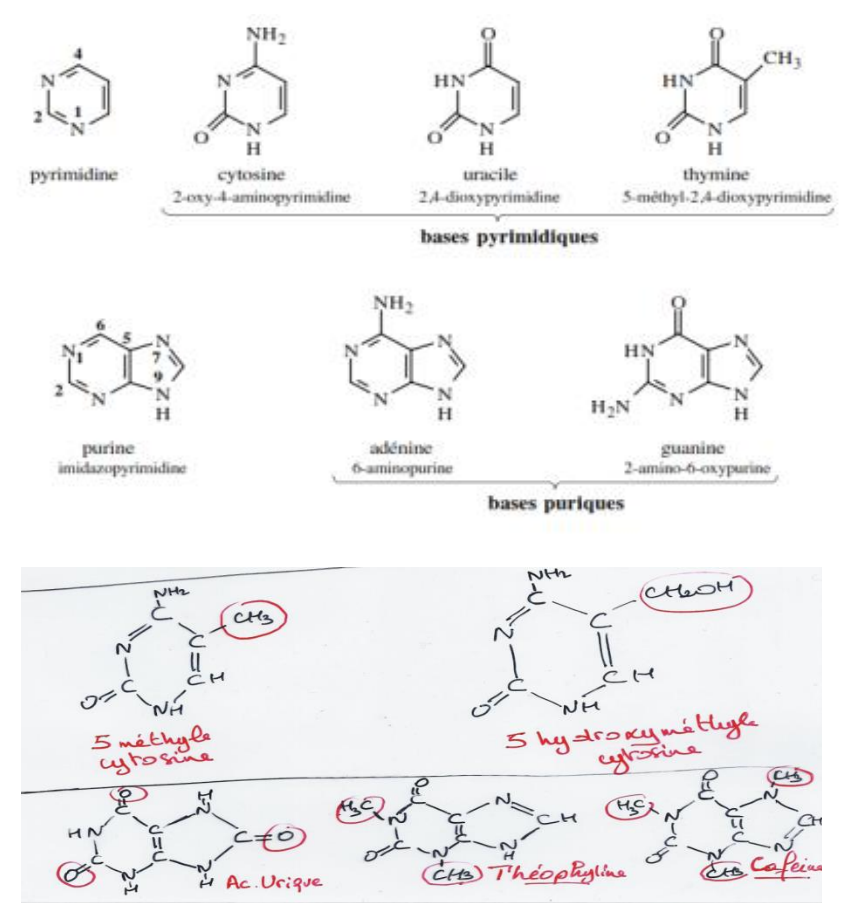
1. Les nucléosides et nucléotide:

1.1. Bases puriques et pyrimidiques:

1.1.1. Bases pyrimidiques:

Les bases pyrimidiques sont des oxypyrimidines dont trois sont les plus abondants :

- Uracile qui est présente seulement au niveau de l'ARN
- Cytosine, présente dans l'ADN et l'ARN
- Thymine, présente exclusivement dans l'ADN.



1.1.2. Bases puriques:

Les bases puriques sont des aminopurines; Adénine et Guanine qui sont présentes au niveau de l'ADN et l'ARN.

1.1.3. Quelques propriétés physicochimiques des bases

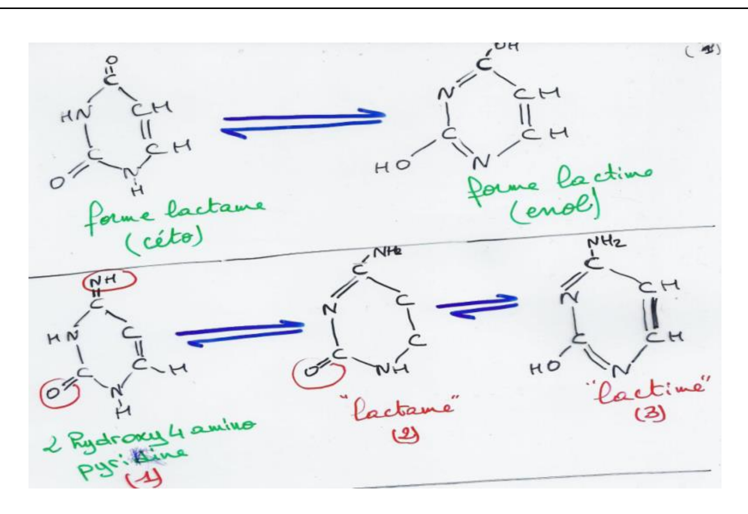
- Ce sont des bases faibles et ont toutes un caractère aromatique très marqué et résistent à l'oxydation.

Ainsi:

En milieu acide: les amines (NH_2) des bases nucléiques se comportent comme des bases de Bronsted et captent un proton et se transforment en (NH_3^+).

En milieu basique: les fonctions cétones (C=0) des bases nucléiques s'ionisent en fonction enoles (=C-OH)

On aura donc plusieurs formes tautomères qui vont dépendre de la nature des substituants et du pH du milieu:



Ex:

Forme céto

Forme énol

Guanine

Guanine

- Elles absorbent de façon intense en UV.
* Cette propriété varie en fonction du pH et de la température.
* Elle est largement utilisée pour leur caractérisation.

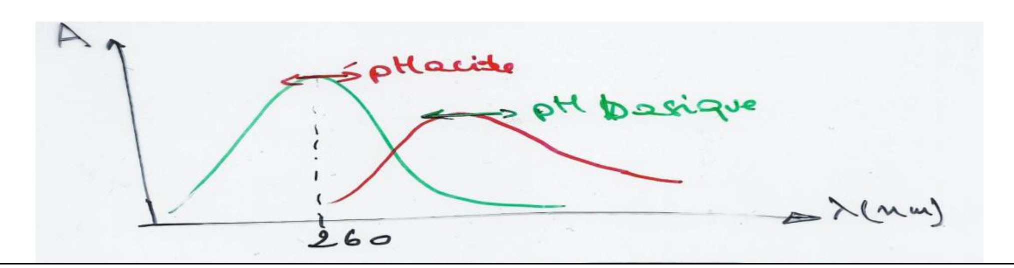
- Influence du pH:

* En milieu acide: Les fonctions s'ionisent et se transforment en NH_3^+. Il n'y a pas de changement de la disposition des doubles liaisons conjuguées au niveau des cycles pyrimidiques et imidazoliques. Cela n'entraine pas de modifications au niveau des spectres d'absorption.

* En milieu basique: On a une ionisation des fonctions hydroxyles (OH); Changement et déplacement des doubles liaisons au sein des bases nucléiques,

On aura, ainsi, un déplacement du spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde(g), un décalage à droite et une diminution de l'absorption maximale (g max).

Il en résulte que le mélange de ces bases présente dans l'UV une forte absorption centrée vers 260 nm.



1.2. Oses des nucléosides et des nucléotides :

Ce sont des pentoses qui différent selon la catégorie des acides nucléiques :

C'est le β D ribofurannose pour l'ARN et le β D désoxy ribofurannose pour l'ADN:

β -2-deoxyribofuranose

β - ribofuranose

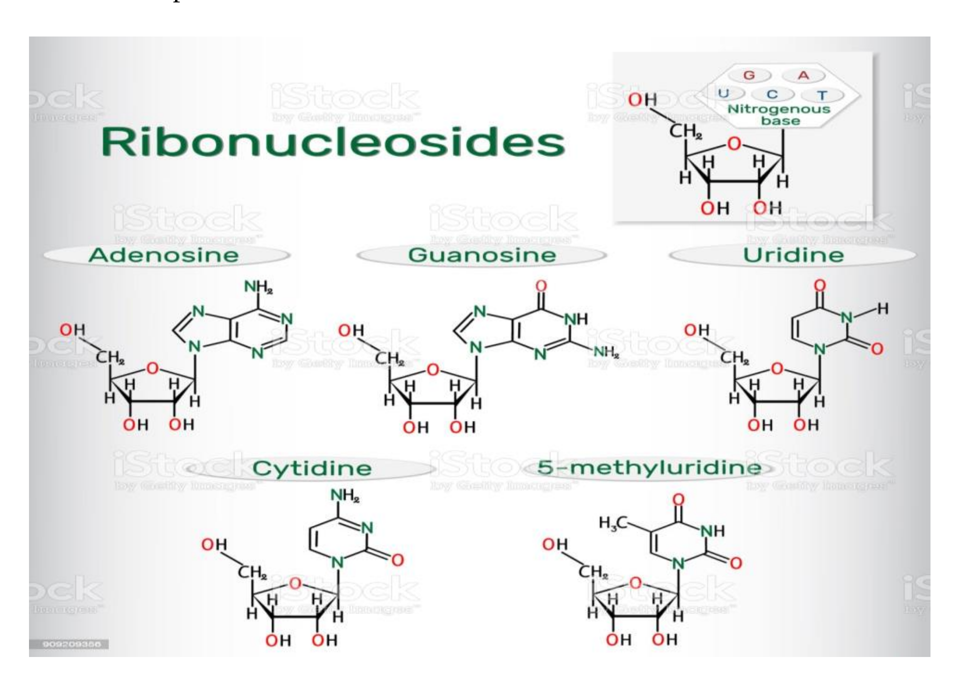
1.3. Nucléosides :

Ils résultent de l'association entre les molécules de ribose ou de désoxyribose aux bases par une liaison N oidique : **C'$_1$du sucre et N$_1$ des pyrimidines ou N$_9$ des purines**. Cette liaison est sensible en milieu acide

1.3.1. Ribonucléosides:

L'ose est le ribose. Les plus importants sont: Adénosine, Uridine, Cytidine, Pseudo uridine

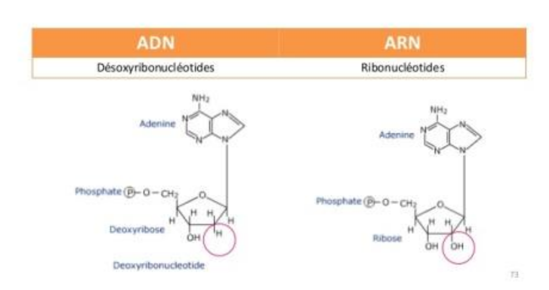
La pseudo uridine existe en particulier dans la structure de l'ARNt.



1.3.2. Désoxy ribonucléosides:

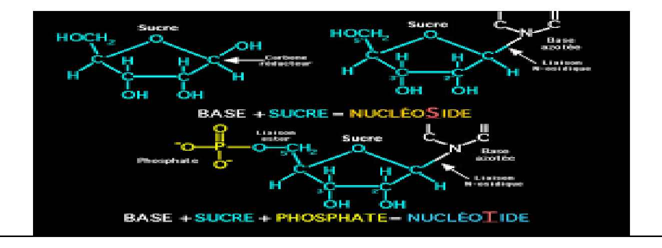
L'ose est le 2' désoxyribose. Les plus importants sont: désoxy Adénosine, désoxy Cytidine, désoxy guanosine et désoxy thymidine





1.4. Nucléotides:

Ce sont des esters phosphoriques des nucléosides. Un groupement OH du pentose est estérifié par l'acide phosphorique soit en position 5', 2' ou 3'. L'estérification en 2' n'est pas possible pour les désoxy nucléosides.



	BASE AZOTÉE	NUCLÉOSIDE	NUCLÉOTIDE
PURINES	Adénine	Désoxyadénosine	dATP
	Guanine	Désoxyguanosine	dGTP
PYRIMIDINES	Cytosine	Désoxycytidine	dCTP
	Thymine	Désoxythimidine	dTTP
	Uracile	Uridine	UTP

1.4.1 Ribonucléotides:

Ils peuvent être phosphorylés en position 2',3',5'.

Il existe des nucléotides cycliques quand la molécule d'acide phosphorique estérifie 2 fonctions hydroxyles de l'ose donnant ainsi naissance aux esters cycliques 2',3' ou 3',5'.Le plus important est qui intervient dans divers mécanismes de régulation.

Il existe aussi le.

AMP 3',5' cyclique (AMPc)

GMP 3',5'cyclique (GMP c)

1.4.2. Désoxyribonucléotides :

Ils ne peuvent être phosphorylés qu'en position 3' et 5'.

On distingue: **dAMP, dGMP, dCMP, dTMP**

1.5. Dérivés des nucléotides

1.5.1. Divers nucléosides polyphosphates

*** Nucléosides 5' diphosphates: Ex: ADP**

*** Nucléosides 5' triphosphates: Ex: ATP**

*** Nucléosides 5' diphosphates transporteurs d'oses:**
Ex: UDPG: Uridine diphosphoglucose

***** A partir de **CTP,** peuvent se former **des cytidines di phosphates de choline, de diglycerides** qui servent d'intermédiaires actifs dans le métabolisme des phospholipides

*** Nucléotides complexes à riboses:**

- **NAD: Nicotinamide Adénine Dinucléotides**
- **FAD: Flavine Adénine Dinucléotides**
- **Coenzyme A, S adénosyl méthionine**

1.5.2. Poly nucléotides

Par biosynthèse enzymatique, il est possible d'obtenir des poly nucléotides homogènes ou hétérogènes:

Ex: - Poly (AMP): Poly A
- Poly (CMP): Poly C
- Poly (AMP, UMP): Poly(A, U)….

1.5.3. Acides nucléiques :

Ce sont des macromolécules résultants de la polymérisation d'un nombre élevé de nucléotides :

ARN = polymère de ribonucléotides.
ADN = polymère de désoxy ribonucléotides.

1.6. Quelques propriétés des nucléotides :

- Ils sont incolores, cristallisables, leur point de fusion est supérieur à 200°C.
- Ils sont plus solubles dans l'eau que les bases et les nucléosides correspondants. Ceci est du à la présence des groupements phosphates.
- Ils absorbent vers 260nm.
- Il y'a possibilité de formation de sels correspondants.
- Les nucléotides pyrimidiques sont beaucoup plus stables que les nucléotides puriques.

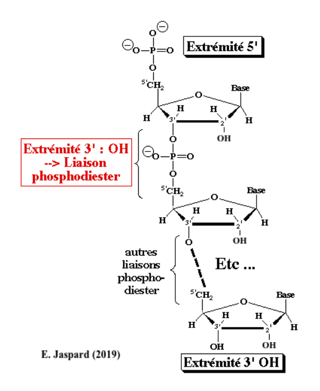
2- Acides ribonucléiques (ARN) :

Les ARN ont une structure monocaténaire (un seul brin). On les rencontre chez les virus, bactéries, plantes, animaux et l'Homme.

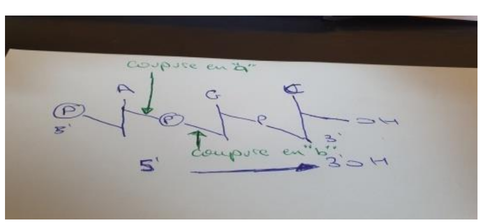
2.1. Structure primaire des ARN:

2.1.1. Nature des substituants et liaisons inter nucléotidiques

L'enchaînement des nucléotides définit la structure primaire d'un acide nucléique. Les nucléotides successifs sont reliés par des ponts phosphodiesters entre l'hydroxyle 3' d'un mono nucléotide et l'hydroxyle en 5' du mono nucléotide adjacent. La biosynthèse des ARN se fait toujours dans le même sens 5'→ 3', ce qui détermine la polarité de la chaîne; On a ainsi un enchaînement de nucléotides de type: **5'→ 3'→5'→ 3→5'→ 3'→5'→ 3'….**



Schématiquement:



5'→3'OH

Trait vertical = pentose relié à une base = nucléotide.
Un fragment d'oligo nucléotides peut également être désigné par : **pApUpGpC...**
L'écriture de "p" à gauche de la base désigne que le groupement phosphate est fixé sur le carbone 5' du pentose et un "p" à droite représente un phosphate fixé en 3' sur le pentose du nucléotide en question.

2.2 Conformation tridimensionnelle des ARN :

Elle se caractérise par l'existence de structures secondaires : appariement intra nucléotidique et tertiaire: organisation tridimensionnelle ou conformation pseudo hélicoïdale.

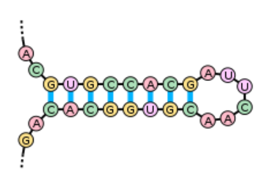
2.2.1. Appariement intérnucleotidique:

L'appariement s'effectue par l'intermédiaire des **liaisons hydrogène** entre les bases puriques et pyrimidiques qui participent à l'édification de la structure primaire des ARN: **G ≡ C** et **A=U:**

Guanine Cytosine Adenine Uracil

2.2.2. Conformation pseudo hélicoïdale:

A la suite de ces appariements, les chaînes d'ARN peuvent adopter en certaines zones, une conformation pseudo hélicoïdale.



Ces appariements ne conduisent dans l'ensemble à aucun caractère de régularité géométrique comparable à celui rencontré dans l'ADN.

2.3. Propriétés physico chimiques des ARN :

- Le PM des ARN peut aller de 25000 à plusieurs millions.
- La constante de sédimentation est comprise entre 3 et 30 unités.
- Les ARN sont solubles dans l'eau et les solutions salines et insolubles dans les solvants organiques sauf s'ils sont sous forme de ribonucléate d'ammonium.
- Ils absorbent dans l'UV et cela à cause de l'existence de système de doubles liaisons conjuguées.
- La moyenne d'absorption se situe vers 260 nm ; cette valeur peut augmenter si la molécule a été dégradé sous l'influence de traitement chimique, physique ou enzymatique.

2.4. Différentes classes des ARN dans les cellules des procaryotes et des eucaryotes :

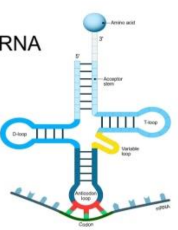
Les ARN sont répartis dans à la fois dans le cytoplasme et dans le noyau quand celui ci existe des animaux, végétaux et micro-organismes. Ils sont divisés en 3 grandes classes : ARN ribosomal, ARN de transfert et ARN messager.

2.4.1. ARN ribosomale (rARN):

Ils sont riches en guanine et cytosine, leur structure est monocaténaire avec par moment des zones d'appariement **A=U** et **G ≡ C** en conformation pseudo hélicoïdale. La majeure partie de l'ARN (75 à 80% de ARN cellulaire totale), se trouve dans les ribosomes qui sont les organites au niveau des quels, se fait la synthèse des protéines.

2.4.2. ARN de transfert (tARN):

Le PM des tARN se situe autour de 25000. Ils sont indispensables au transfert des AA au cours de la biosynthèse des protéines



2.4.3. ARN messager :

C'est l'ARN à haut PM et à grand renouvellement métabolique dont la séquence des bases est complémentaire de celle de l'ADN lui ayant donné naissance. La fonction de l'ARNm consiste à transporter l'information contenue dans le génome vers les sites de biosynthèse protéique.

Les ARNm représentent 5% de l'ARN total.

3-Acides désoxy ribonucléiques (ADN) :

Les ADN sont des polymères de désoxyribonucléotides. Comme les ARN, on les trouve chez les virus, les animaux, les bactéries, les plantes et l'Homme.

3.1. Structure primaire de l'ADN:

3.1.1. Nature des constituants et liaisons inter nucléotidiques:

Les ADN contiennent D 2' désoxyribose, acide phosphorique et quatre bases fondamentales (Adénine, guanine, cytosine thymine), 5 méthyle cytosine de l'ADN de germe de blé, 5 OH méthyle cytosine de l'ADN de bactériophage.

Les 4 principaux désoxyribonucléotides (dAMP, dGMP, dCMP, dTMP) sont liés entre eux par des liaisons 3',5' phosphodiester.

3.1.2. Composition en bases des ADN :

CHARGAFF a attiré l'attention sur une certaine régularité dans la composition de l'ADN, en se basant sur les résultats obtenus par l'analyse des différentes espèces:

A+T/G+C		A	T	G	C	A/T	G/C
0,48	Pseudomonas	16,2	16,4	33,7	33,7	1	1
1,52	Homme	30,9	29,4	19,9	19,8	1	1
2,70	Clostridium	36,9	36,3	14	12,8	1	1

A = T ; G = C
∑ bases puriques (A+G) = ∑ bases pyrimidiques (T+C)
∑ bases aminées (A+C) = ∑ bases hydroxylées (G+T)

Le rapport **A+T/ G+C** est variable et il est fixe et caractéristique d'une espèce donnée. On l'appelle **coefficient de Chargaff.**

Ex: Pour E.Coli ; ce coefficient est de 0.93: **C'est un coefficient de spécificité**

3.2. Structure secondaire de l'ADN:

En se basant sur l'égalité A = T ; G = C et l'examen des diagrammes de diffractions X , Watson et Crick ont émis l'hypothèse que l'ADN est sous la forme d'un assemblage de deux chaînes complémentaires disposées dans l'espace en une double hélice régulière**.**

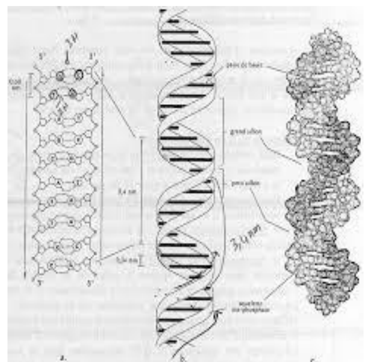
Caractéristiques :

- Appariement entre bases complémentaires A avec T par 2 liaisons hydrogènes et G avec C par 3 liaisons hydrogènes:

- Les 2 chaînes d'ADN sont complémentaires et antiparallèles, càd de sens opposés:

5'__3'
3'__5'

- Les spires antiparallèles s'enroulent autour d'un axe central hypothétique.
- Les plans de bases sont perpendiculaires à cet axe et sont distants de 3,4A° l'un de l'autre (0,34 nm = 340pm)
- Un tour complet de spire contient dix paires de bases et mesure 34 A°, il correspond au pas de l'hélice, le diamètre de l'hélice est de 20A°.



C'est une propriété générale à l'exception du bactériophage X171 qui a un ADN monocaténaire et hélicoïdale. Il existe un ADN circulaire, entrelacé, fermé dans les bactéries et les mitochondries des cellules supérieures.

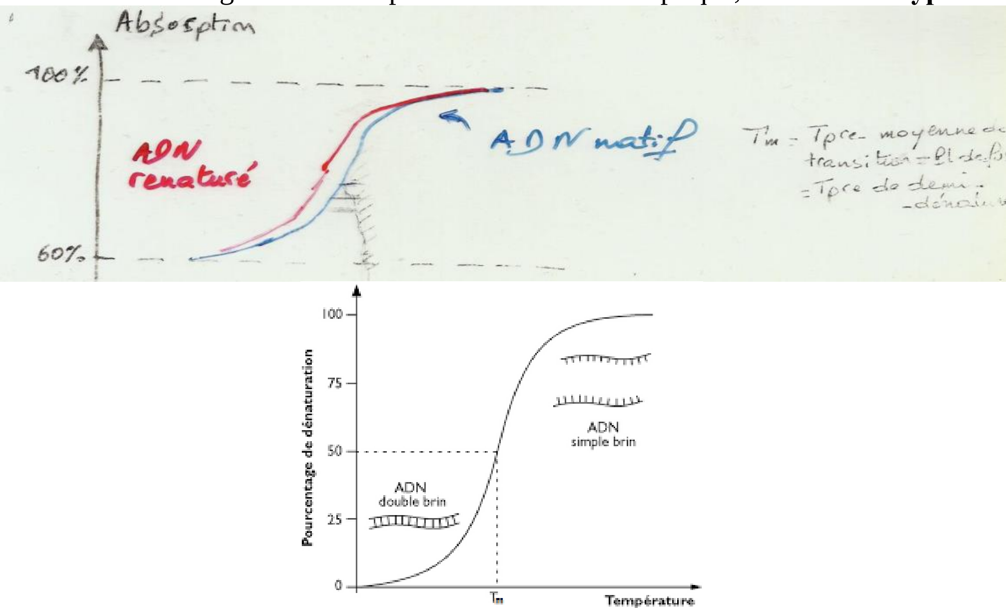
3.3. Propriétés physicochimiques des ADN:
3.3.1. Taille et poids moléculaire des ADN:

Types d'ADN	Nucléotides	PM	Longueur(m)
Bactériophage X174	5 500		
Bactériophage	300 000	2.10^{9}	
Bactérie (E. Coli)	10^{7}		10^{-3}
Homme (cellule germinale)	10^{10}		1

3.3.2. Solubilité :
Les sels de sodium des ADN sont solubles dans l'eau en formant des solutions d'une viscosité élevée. Ils sont précipitables par l'éthanol.

3.3.3. Absorption en ultraviolet:
L'ADN absorbe fortement dans l'ultra violet du fait de la présence des bases puriques et pyrimidiques (dans la zone de 260 nm).

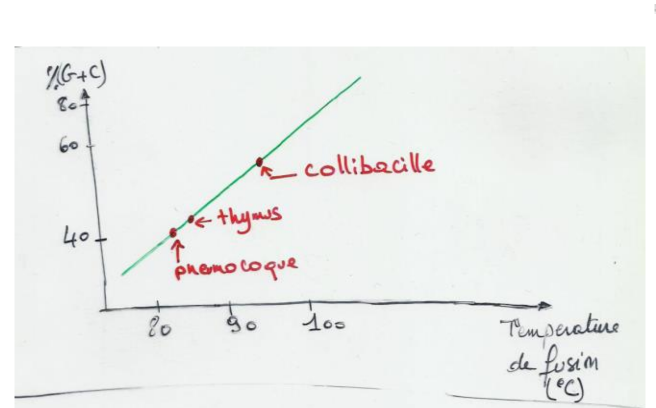
3.3.4.Dénaturation thermique et renaturation:
3.3.4.1. Effet hyperchrome et effet hypochrome
Si on chauffe progressivement une solution d'ADN et si on suit la densité optique à 260 nm en fonction de la température ; on constate une augmentation importante de la densité optique, **c'est l'effet hyperchrome**.

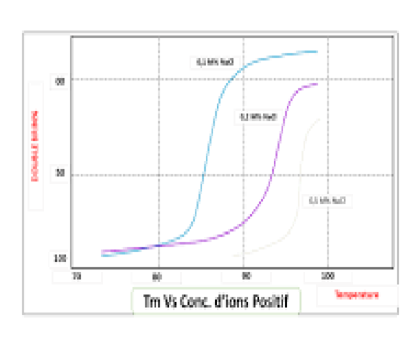


Cet effet hyperchrome se situe selon les types d'ADN entre 80 et 100°C. En même temps, on constate une diminution de la viscosité de la solution. Ce phénomène est appelé dénaturation thermique : c'est la séparation des deux brins d'ADN.

La courbe d'inflexion qui correspond à la température moyenne de transition (Tm) ou température de fusion : **C'est la température à la quelle la moitié des liaisons sont coupées entre les 2 chaînes de l'ADN.**
Puisqu' il 'y a 3 liaisons H entre G et C ; la Tm sera d'autant plus élevée que le % en G et C est grand.
Il existe une relation entre Tm et C et G:

$$\mathbf{Tm = 0.41\ (C+G) + 69.3}$$
$$\mathbf{Y = ax + b}$$

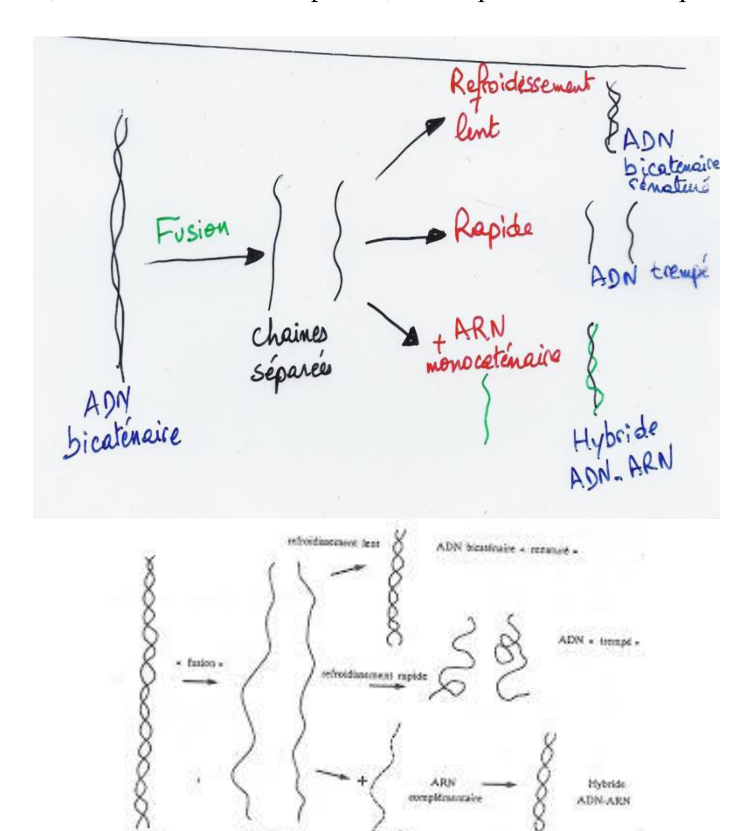




* **Par définition,** on pose que l'ADN monocaténaire absorbe à 100%, l'ADN bicatenaire n'absorbe qu'à 60% : **c'est l'effet hypochrome.**

Une fois l'ADN dénaturé ; 2 possibilités se présentent :

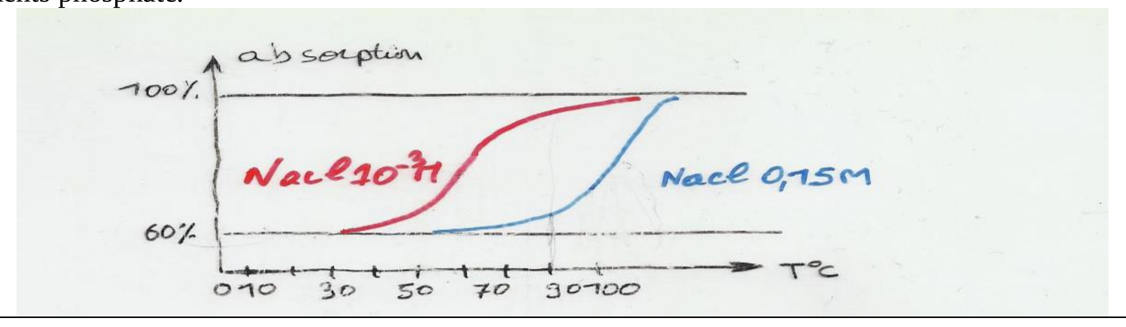
- Si on refroidit la solution progressivement ; il y a une réassociation des 2 brins (bases complémentaires). L'ADN est alors renaturé : **Phénomène de renaturation ou recuisson**.
- Si on refroidit brusquement, les chaînes restant séparées, on dit qu'elles sont trempées: **Phénomène de trempe.**



3.3.4.2. Force ionique et point de fusion:

La Tm dépend aussi de la concentration en sels de la solution d'ADN.

Une solution d'ADN n'est stable à température ordinaire qu'à la condition d'être à une concentration en sel d'au moins 0.1mM. La répulsion entre les groupements phosphates chargés négativement rend en effet l'hélice plus lâche. La stabilité est augmenté en additionnant un sel (Na cl ou $MgCl_2$) qui augmente la stabilité des groupements phosphate.



3.4. Répartition et état des ADN chez les procaryotes et les eucaryotes :

A l'exception des virus à ARN, les ADN sont des constituants universellement présents dans la matière vivante.

3.4.1. . L'ADN viral:

L'ADN est présent dans de nombreux virus, souvent sous forme d'une molécule bicaténaire et circulaire, mais il existe de nombreuses exceptions : le phage X174 d'E.Coli renferme un ADN monocaténaire circulaire ; le phage T7 contient un ADN linéaire…

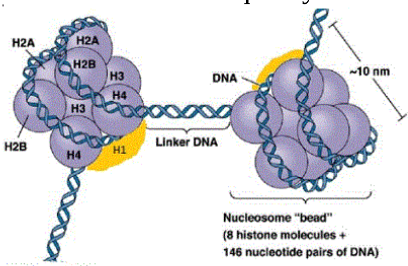
3.4.2. ADN bactérien:

Le chromosome d'E.Coli est constitué d'une énorme molécule d'ADN sous forme circulaire fermée et repliée L'ADN bactérien est à l'état nu non lié à des protéines. Il est le support de l'information génétique de la bactérie.Ses propriétés et les facilités qu'ils offrent en font un outil de choix pour les études de biologie moléculaires.

3.4.3. L'ADN des cellules des eucaryotes :

L'essentiel de l'ADN est contenu dans le noyau , porté par les chromosome: 1 molécule d'ADN / chromosome. Une faible fraction se trouve au niveau des mitochondries et des chloroplastes.

L'ADN des cellules des eucaryotes se présente sous forme de très longues chaînes de désoxyribonucléotides étroitement liées dans la chromatine des chromosomes à des protéines basiques ; les protamines et les histones (2 groupes : - H2A, H2B, H3 et H4 ; - H1 de caractère basique: lysine et arginine) et des protéines non basiques.



Ces protéines basiques s'enroulent autour de la double hélice d'ADN des groupements aminés des AA basiques neutralisant les fonctions acides libres de l'ADN.

Les groupements phosphoriques ont une position externe sur la double hélice d'ADN.

Un chromosome d'ADN contient une grande longueur d'ADN. Chaque chromosome humain en possède environ 2 cm présent sous forme de multiples repliements.

3.4.4. Cas particulier des plasmides:

Les plasmides sont des éléments génétiques extra chromosomiques pouvant exister dans le cytoplasme de certaines bactéries.

Ils sont porteurs de gènes et capables d'autoproduction. Ils se présentent sous forme d'un ADN bicaténaire circulaire dense, fermé. Leur énorme intérêt tient au fait qu'ils peuvent être utilisés pour introduire dans une bactérie et même dans d'autres cellules un ADN étranger dont on souhaite obtenir l'expression génétique. C'est la génie génétique.

4- Principaux types d'hydrolyse des ADN et ARN :

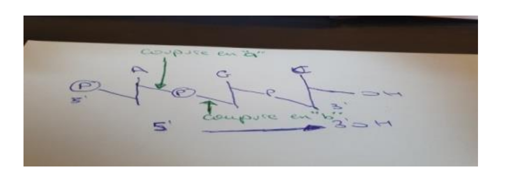
4.1. Hydrolyses chimiques :

* Elles ne sont pas sélectives .L'hydrolyse prolongée d'un ARN par la soude ou la potasse libère les nucléotides sous forme de ribonucléosides 5' et 3' mono phosphate .Les ADN ne sont pas hydrolysés par les bases.

* Les bases puriques et pyrimidiques peuvent être obtenus par hydrolyse acide à chaud des acides nucléiques .La liaison ester est scindée avec libération d'acide phosphorique, la liaison N-glycosidique est rompue avec dégradation des pentoses.

4.2. Hydrolyse enzymatique :

Les enzymes coupent en "a" ou en"b":



On distingue :

 * **Les endonucléases**: Elles coupent les chaînes de polynucléotides en plusieurs endroits à l'intérieur et libèrent des oligonucléotides.Ex :

**** Pour les ARN :**

- Ribonucléase pancréatique ou RNase pancréatique ; elle clive les ARN en   "b" après C et U.
- Ribonucléase T1 : coupe en "b" après G
- Ribonucléase T2 : coupe en "b" après A.
- Ribonucléase U2 : coupe en "b" après A ou G.

**** Pour les ADN :**

- **Désoxyribonucléase I ou DNase I** pancréatique: hydrolyse en "a" préférentiellement entre une purine et une pyrimidine.
- **Désoxyribonucléase II:** hydrolyse en "b" préférentiellement entre une purine et une pyrimidine.
- **Nucléase S_1:** hydrolyse en "a" préférentiellement entre une purine et une pyrimidine.–

- **Les enzymes de restriction** : Ce sont des enzymes d'origine bactérienne qui permettent d'effectuer des coupures spécifiques de l'ADN. Ces enzymes reconnaissent un arrangement de 4 à 6 paires de bases d'un ADN à double brin et coupe les 2 chaînes , la même chaîne figure sur les 2 brins en sens inverses.

* **Les exonucléases**: Elles attaquent une extrémité de la chaîne en libérant l'un après l'autre les nucléotides sans spécificité vis-à-vis des bases .

-Phosphodiésterase de venin de serpent : coupe en "a" à partir de l'extrémité 3'OH.

Si l'extrémité 3' est terminal est phosphorylé, le phosphate doit être éliminé au préalable par une **3'phospho mono estérase** pour que la diésterase puisse agir.

-Phosphodiésterase de la rate coupe en b à partir de l'extrémité 5'OH.

Là aussi, si l'extrémité 5' est terminal est phosphorylé, le phosphate doit être éliminé au préalable par une **5'phospho mono estérase** pour que la diésterase puisse agir.

- **Phosphatase**: ex la phosphatase alcaline d'E.Coli : elle détache le groupement Phosphate à l'extrémité de la chaîne.

R/Q :

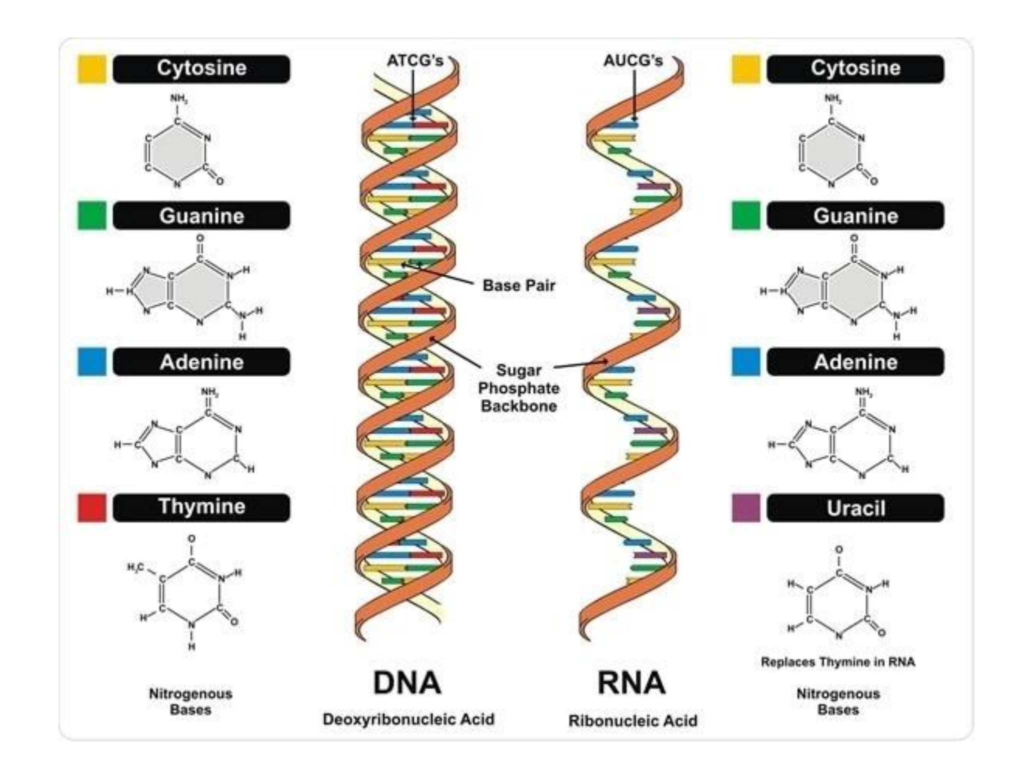
Pour l'ADN, il y'a une méthode chimique de MAXAM et GUILBERT et une méthode enzymatique de SANGER qui permettent d'établir la séquence d'ADN avec précision.

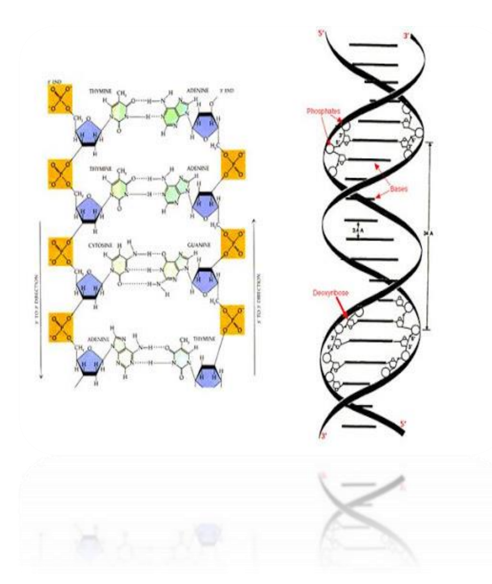
5- Extraction des acides nucléiques:

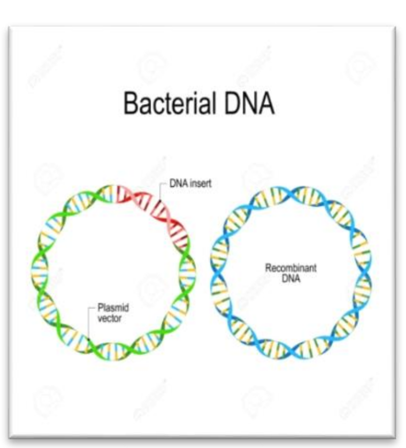
L'extraction des acides nucléiques se fait à partir d'un matériel riche (virus, bactéries, levures, thymus). Elle est effectuée après broyage et parfois délipidation. Elle est généralement réalisée par une solution saline, les protéines sont dénaturées puis éliminées par centrifugation, enfin les acides nucléiques sont précipités par l'éthanol ou par acidification.

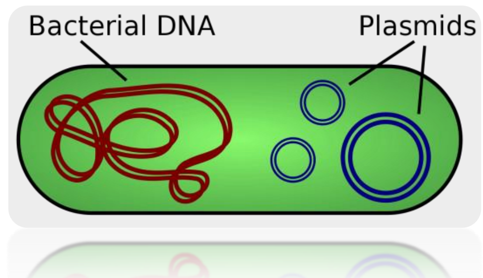
Les techniques de séparation des acides nucléiques sont très voisines, on utilise l'ultra centrifugation en gradient continu ou discontinu de saccharose, de chlorure de césium ou autre ; l'électrophorèse…

La séquence des acides nucléiques est ensuite déterminée en utilisant les méthodes d'hydrolyses enzymatiques ou chimiques.


Cytosine
Guanine
Adenine
Thymine
Nitrogenous Bases
ATCG's
Base Pair
Sugar Phosphate Backbone
DNA
Deoxyribonucleic Acid
AUCG's
RNA
Ribonucleic Acid
Cytosine
Guanine
Adenine
Uracil
Replaces Thymine in RNA
Nitrogenous Bases




Bacterial DNA
DNA insert
Plasmid vector
Recombinant DNA


Bacterial DNA
Plasmids